

**Technická univerzita v Liberci**

**Fakulta textilní**

Chemická technologie textilní

Katedra textilní chemie

**Aplikace mikrokapsulí na textilie**

**The Application of Microcapsules in Textiles**

Jitka Felcmanová

vedoucí práce: Ing. Josef Dembický, Ph.D.

Rozsah práce:

Počet stran: 67

Počet obrázků: 49

Počet tabulek: 2

2006

## Prohlášení

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých parametrů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména §60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že souhlasím s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Beru na vědomí, že si svou diplomovou práci mohu vyzvednout v Univerzitní knihovně TUL po uplynutí pěti let po obhajobě.

V Liberci, dne 5. 5. 2006

.....

Podpis

## **PODĚKOVÁNÍ**

V úvodu práce bych chtěla poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Josefu Dembickému Ph.D. za odborné vedení a poskytnutou literaturu. Dále děkuji paní Ing. Janě Grabmüllerové za odbornou asistenci a podnětné připomínky při pořizování snímků na REM.

## ANOTACE

### **Téma : Aplikace mikrokapsulí na textilie**

Předmětem této diplomové práce je příprava mikrokapsulí různými výrobními metodami a jejich aplikace v textilní oblasti.

V experimentální části je popsána příprava alginátových mikrokapsulí extruzí a zesíťením, chitosanových mikrokapsulí zesíťením emulze a příprava mikrokapsulí komplexní koacervací želatiny a arabské gumy.

Byla hodnocena kvalita vzniklých částic.

**Klíčová slova:** mikroenkapsulace, mikrokapsule, komplexní koacervace, zesíťení, chitosan, alginát

## ANNOTATION

### **Theme: The Application of Microcapsules in Textiles**

The object of this thesis is the preparation of microcapsules by using different manufacturing methods.

In the experimental part there is described the preparation of alginate microcapsules by extrusion and crosslinking, chitosan microcapsules by emulsion crosslinking and preparation of microcapsules by gelatin – gum arabic complex coacervation.

The quality of prepared particles was discussed.

**Key words:** microencapsulation, microcapsules, complex coacervation, crosslinking, chitosan, alginate

<b>1. ÚVOD.....</b>	<b>9</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>10</b>
<b>2.1. MATERIÁLY POUŽÍVANÉ PRO VÝROBU MIKROKAPSULÍ.....</b>	<b>10</b>
2.1.1. <i>Typy mikrokapsulí.....</i>	<i>10</i>
2.1.2. <i>Materiál jádra.....</i>	<i>11</i>
2.1.3. <i>Polymerní schránka .....</i>	<i>11</i>
2.1.4. <i>Vyjádření množství aktivní látky v MICs .....</i>	<i>13</i>
<b>2.2. VÝROBNÍ METODY.....</b>	<b>14</b>
2.2.1. <i>Chemické výrobní metody.....</i>	<i>14</i>
2.2.1.1. <i>Polymerizace .....</i>	<i>14</i>
2.2.1.2. <i>Polykondenzace.....</i>	<i>16</i>
2.2.2. <i>Fyzikálně – chemické metody .....</i>	<i>18</i>
2.2.2.1. <i>Extrakce a odpaření rozpouštědla.....</i>	<i>18</i>
2.2.2.2. <i>Zesíťování polymerní suspenze.....</i>	<i>20</i>
2.2.2.3. <i>Koacervace .....</i>	<i>20</i>
2.2.3. <i>Mechanické metody.....</i>	<i>22</i>
2.2.3.1. <i>Extruze.....</i>	<i>22</i>
2.2.3.2. <i>Rozprašování .....</i>	<i>23</i>
2.2.3.3. <i>Obalování .....</i>	<i>24</i>
2.2.4. <i>Další metody enkapsulace .....</i>	<i>25</i>
<b>2.3. MIKROKAPSULE V TEXTILNÍM PRŮMYSLU.....</b>	<b>26</b>
2.3.1. <i>Způsoby nanášení MICs, pojidla .....</i>	<i>27</i>
2.3.2. <i>Jednotlivé příklady aktivních látek používaných v textilním průmyslu ve formě mikrokapsulí.....</i>	<i>28</i>
2.3.2.1. <i>Barviva a pigmenty.....</i>	<i>29</i>
2.3.2.2. <i>Adheziva.....</i>	<i>29</i>
2.3.2.3. <i>Mikrokapsule ve finálních úpravách .....</i>	<i>29</i>
2.3.2.4. <i>Termochromní textilie.....</i>	<i>30</i>
2.3.2.5. <i>Fotochromní textilie.....</i>	<i>30</i>
2.3.2.6. <i>Nehořlavé textilie .....</i>	<i>31</i>
2.3.2.7. <i>Nepromokavé textile.....</i>	<i>31</i>
2.3.2.8. <i>Čistící prostředky.....</i>	<i>32</i>
2.3.2.9. <i>Parfemované a antimikrobiální textilie .....</i>	<i>32</i>

2.3.2.10. Repelenty .....	32
2.3.2.11. Bioaktivní a kosmetické textilie .....	33
2.3.2.12. Textilie se schopností aktivní tepelné regulace .....	34
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1. POUŽITÉ PŘÍSTROJE .....</b>	<b>36</b>
<b>3.2. PŘÍPRAVA ALGINÁTOVÝCH MICs .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3. PŘÍPRAVA CHITOSANOVÝCH MICs .....</b>	<b>43</b>
<b>3.4. PŘÍPRAVA MICs KOMPLEXNÍ KOACERVACÍ .....</b>	<b>48</b>
<b>4. DISKUZE .....</b>	<b>58</b>
<b>4.1. ALGINÁTOVÉ MICs .....</b>	<b>58</b>
<b>4.2. CHITOSANOVÉ MICs .....</b>	<b>59</b>
<b>4.3. MICs PŘIPRAVENÉ KOMPLEXNÍ KOACERVACÍ .....</b>	<b>60</b>
<b>5. ZÁVĚR .....</b>	<b>62</b>
<b>POUŽITÉ ZDROJE INFORMACÍ .....</b>	<b>64</b>

## Seznam použitých zkratk

MICs.....	mikrokapsule
HLB.....	hydrophilic – lipophilic balance
PET.....	polyethylentereftalát
MMA.....	methylemethakrylát
PVP.....	polyvinylpyrrolidon
w/o.....	emulze typu voda v oleji
o/w.....	emulze typu olej ve vodě
[o/w]/o.....	komplexní emulze typu olej ve vodě – v oleji
[w/o]/w.....	komplexní emulze typu voda v oleji – ve vodě
PUR.....	polyuretan
HDA.....	hexamethyldiamin
SBC.....	dichlorid kyseliny sebakové
PAL.....	povrchově aktivní látka
PVAI.....	polyvinylalkohol
PES.....	polyester
PCMs.....	phase change materials
REM.....	rastrovací elektronový mikroskop (mikroskopie)

# 1. Úvod

Mikroenkapsulace je proces vytváření polymerní schránky okolo kapek nebo částic materiálu jádra. Výsledným produktem jsou tak zvané mikrokapsule (MICs). Ty jsou definovány jako částice kulovitého nebo nepravidelného tvaru o velikosti v rozmezí asi 50 až 2000  $\mu\text{m}$  nebo větší, které se skládají z inertního polymerního základu (schránka, stěna) a aktivní složky (jádro). [1]

Důvodů, proč takto upravovat materiál je mnoho. Mezi ty hlavní patří zvýšení stability v okolním prostředí (např. vůči oxidaci) a zároveň i ochrana okolního prostředí (např. před zápachajícími látkami), míšení nemísitelných materiálů (hydrofobních a hydrofilních) a přeměna tekutin a lepkavých pevných látek (např. adheziva) na sypké prášky. Největší výhodou enkapsulovaného materiálu je ale možnost regulace jeho uvolňování. Aplikací různých výrobních postupů můžeme ovlivnit, za jakých podmínek a jak rychle se bude aktivní látka uvolňovat.

Počátky enkapsulace jsou spojeny se jmény Barry Green a Lowell Schleicher, kteří v padesátých letech minulého století vynalezli bezuhlíkatý kopírovací papír. Na papíry je z jedné strany nanesen enkapsulovaný bezbarvý inkoust a z druhé strany reaktant. Při působení tlaku kapsule s barvivem praskají a inkoust vytváří s reaktantem modré nebo černé zbarvení. [12]

Aplikace MICs v textilním průmyslu probíhala ve dvou vlnách. Ta první proběhla v sedmdesátých letech a patenty byly zaměřeny zejména na mikroenkapsulaci barviv, antistatických přípravků a nehořlavých úprav. Druhá vlna přišla v devadesátých letech, kdy se hlavním předmětem enkapsulace staly termochromní a fotochromní materiály, PCMs (phase change materials), antimikrobiální úpravy, repelenty a kosmetické textilie. [2]

Technologie enkapsulace se uplatňuje v široké řadě průmyslových odvětví. Kromě textilního průmyslu nachází uplatnění v potravinářství, zemědělství, papírenském průmyslu, stavebnictví, farmaceutickém průmyslu a medicíně, v chemickém průmyslu a při výrobě kosmetiky.

Cílem této diplomové práce je vypracovat řešerši týkající se problematiky přípravy a aplikace mikrokapsulí na textil, pokusit se pomocí získaných informací o používaných materiálech a technologiích připravit stabilní mikrokapsule, aplikovat je na textilií a vyhodnotit jejich kvalitu.

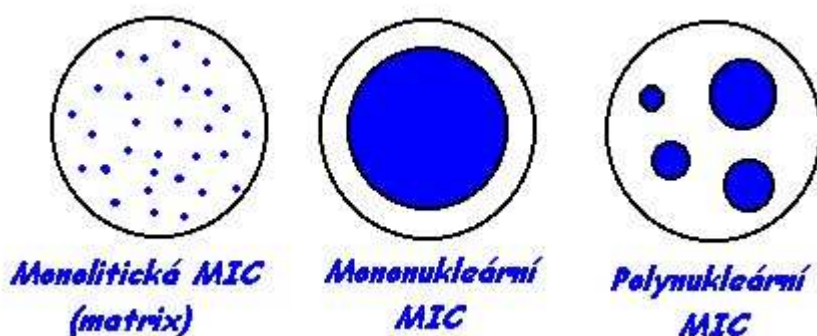


## 2. Teoretická část

### 2.1 Materiály používané pro výrobu mikrokapsulí

#### 2.1.1 Typy mikrokapsulí

MICs mohou mít různou morfologii. Existují MICs monolitické (matrix type), mononukleární, polynukleární, s násobnou stěnou či jádrem.



Obr. 1: Schematické znázornění tří základních typů MICs. Modře je znázorněna aktivní látka.

Forma a využití daného mikroenkapsulovaného produktu jsou ovlivněny čtyřmi vzájemně propojenými kritérii.

- Vlastnosti (charakter) polymerní schránky
- Proces mikroenkapsulace
- Stabilita produktu při skladování
- Požadovaný způsob uvolňování aktivní látky - difuzí, erozí nebo rozpouštěním

Všechna tato kritéria mohou být ovlivněna vlastnostmi látky jádra. Např. polymer a proces použitý pro mikroenkapsulaci těkavých látek (parfémy) bude jiný, než pro pevné látky (aktivní uhlí). Podobně MICs pro uvolňování léčiv budou uspořádány jinak, než MICs s adhezivem, které se musí uvolnit okamžitě při určité teplotě nebo tlaku. [1]

### 2.1.2 *Materiál jádra*

Jádrem mikrokapsule se nazývá enkapsulovaný materiál. Množství látek, které mohou být mikroenkapsulované je prakticky neomezené. Mikroenkapsulovat lze všechna tři skupenství, i když každé za jiných podmínek. Materiál jádra je také často enkapsulován ve formě roztoku, emulze nebo suspenze. Důležitá je snášlivost látky jádra a polymerní schránky. Ta je silně ovlivněna experimentálními podmínkami jako jsou např. použitý druh rozpouštědla, pH nebo teplota.

V monolitických MICs je materiál jádra rovnoměrně (nebo náhodně) rozprostřen v polymeru (matrixu). V ostatních typech MICs jsou míra difúze a způsob uvolňování aktivní látky silně závislé na velikosti jader. Při konstantní tloušťce stěny jsou tyto vlastnosti přímo úměrné velikosti povrchu. Podle toho tedy čím menší je velikost jader, tím rychlejší je difúze aktivní látky.

Typické příklady mikroenkapsulovaných látek:

- chemikálie pro psaní a potisk (barviva, pigmenty, vývojky)
- adheziva (monomery, polymery, rozpouštědla)
- zemědělské přípravky (hnojiva, herbicidy, insekticidy)
- léčiva, proteiny, vakcíny, geny
- kontrastní látky pro diagnózu (magnetit, síran barnatý)
- potravinářské přísady (ochucovadla, stabilizátory) [1]

### 2.1.3 *Polymerní schránka*

Pro mikroenkapsulaci materiálů se používají přírodní i syntetické polymery. Mezi hlavní kritéria při výběru polymeru tvořícího schránku patří:

- hodnota HLB (hydrophilic - lipophilic balance) – kompatibilita s materiálem jádra
- rozpustnost v rozpouštědle vhodném pro výrobní proces
- chemická struktura, reaktivita
- krystalinita, elasticita, teplota měknutí, teplotní odolnost
- požitelnost, toxicita, biodegradabilita,
- permeabilita vůči vlhkosti, difúze aktivních složek
- cena, včetně použitých rozpouštědel a přísad

Tato kritéria se vztahují na přírodní i syntetické polymery, ale u syntetických polymerů musí požadavky splňovat i korespondující monomery. Kompatibilita jádra se směsí monomerů používaných pro enkapsulaci polykondenzací nebo polymerací je stejně důležitá jako kompatibilita se vzniklým polymerem.

Materiál jádra může být předupraven, aby byl více kompatibilní s monomerem či polymerem. V případě kapalin, mohou být jádra obalena monomolekulární vrstvou ochranných koloidů. [1]

Tab.č.1: Různé skupiny polymerů používaných pro mikroenkapsulaci, schránka může být vytvořena z předem připravených polymerů, nebo z odpovídajících monomerů polymerací nebo polykondenzací. [1]

Typ polymeru	příklady
<b>přírodní polymery</b>	
polysacharidy	algináty, agaróza, celulóza, arabská guma, cyklodextriny, chitosan, pektin, škrob
deriváty celulózy	etyl-, metyl-, karboxymetyl-, hydroxypropyl-celulóza, acetáty celulózy (tri-, penta-)...
proteiny	želatina, albumin, kasein, glutin, fibrinogen
polyhydroxykyseliny	polyhydroxyalkanoáty (PHA), např. polyhydroxybutyrát
<b>syntetické polymery</b>	
polykondenzáty	polyuretany, polymočoviny, fenolové pryskyřice, aminopryskyřice, epoxidové pryskyřice, silikony
polyestery	PET
polyhydroxidové kyseliny	polylaktáty, polyglykoláty, polykaprolaktany a jejich kopolymery
polyanhydridy	různé polyanhydridy lineárních, cyklických a aromatických kyselin
polyamidy	nylon 6-10, polylysin,
vinylové polymery	polystyren, polyakrylamidy

## **Přísady v polymerní schránce**

Spolu s velkým počtem polymerů vhodných pro výrobu schránky lze použít také velké množství přísad, a tím pozměnit vlastnosti schránky. Např. pigmenty zvyšují tvrdost schránky, barviva a zjasňovače vylepšují estetické vlastnosti produktu. Některá aditiva mohou také zmenšit krystalinitu polymeru a tím zlepšit uvolňování látky. Na porozitu polymerní schránky, a tím také na její permeabilitu a způsob uvolňování aktivní látky, má vliv také rozpouštědlo použité při výrobě. [1]

### **2.1.4 Vyjádření množství aktivní látky v MICs**

Relativní obsah materiálu jádra a schránky v MICs lze vyjádřit různými způsoby. Dva nejběžnější způsoby jsou:

- obsah jádra – vyjadřuje hmotnostní zlomek jádra v MICs
- poměr jádro/schránka – udává hmotností poměr jádra a schránky

Obě tato kritéria jsou důležitá po komerční stránce, ale poskytují málo informací o tloušťce stěny a způsobu uvolňování aktivní látky.

Příkladem mohou být dvě různé MICs – každá má obsah jádra 70%, jedna má ale desetkrát větší průměr. Tyto MICs budou mít rozdílnou stabilitu při skladování a i uvolňování aktivní látky bude probíhat jinak. Proto k dedukci vlastností potřebujeme znát kromě „poměru jádro/schránka“ také velikost a morfologii částic.

Regulace tloušťky schránky i „poměru jádro/schránka“ je potřebná, každá z jiného důvodu. Tloušťka schránky ovlivňuje stabilitu při skladování a uvolňování látky, zatímco „poměr jádro/schránka“ má značný komerční význam. Čím menší je hmotnostní zlomek schránky, tím atraktivnější je produkt z ekonomického hlediska. Do ceny produktu se musí započítat nejen cena polymeru, ale také vyšší náklady při jeho skladování, dopravě a výrobě. [1]

## 2.2 Výrobní metody

Proces mikroenkapsulace zahrnuje v první řadě polymerizační reakci nebo výrobu předem připraveného polymeru, v druhé řadě potom techniku, kterou se polymer zformuje okolo jádra. Z provozního hlediska jsou mikroenkapsulační metody členěny na chemické, fyzikálněchemické a mechanické procesy.

Do chemických procesů se řadí polymerace a polykondenzace, při kterých je schránka tvořena přímo ze vznikajících polymerů.

Při chemickofyzikálních metodách je schránka tvořena z předem vyrobených polymerů pomocí takových procesů jako jsou odstranění rozpouštědla, gelace (proces, při němž se spojováním koloidních částic disperzního podílu v souvislou strukturu vytváří a postupně zpevňuje prostorová síť – vzniká gel)[13] nebo koacervace (fázová separace koloidního roztoku na dvě kapalně fáze, koncentrovanější fáze se nazývá *koacervát*, zředěnější je *rovnovážný roztok*)[14]. Dále potom zesíťování suspenze, které zahrnuje chemické i fyzikálněchemické procesy.

Mechanické procesy zahrnují různé typy rozprašování, extruzi a fluidized bed coating. [1]

### 2.2.1 Chemické výrobní metody

#### 2.2.1.1 Polymerizace

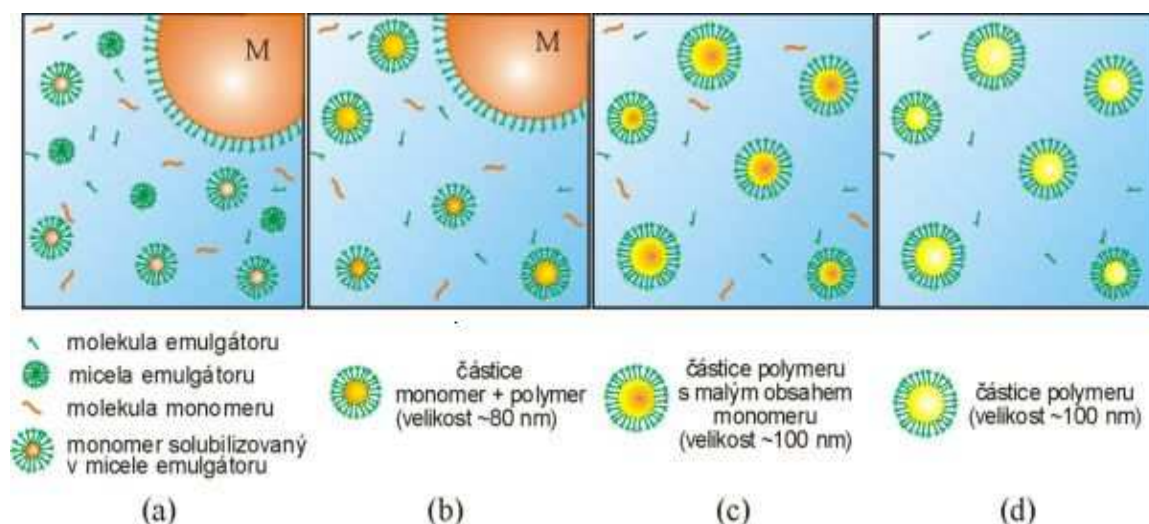
Polymerační proces dělíme na emulzní a suspenzní polymeraci. Emulzní polymerací se vyrábí například MICs obsahující plnidla, pigmenty, léky, kontrastní látky (síran barnatý), biologicky aktivní materiály (enzymy) a adsorbenty (aktivní uhlí).

Během polymeračního procesu je jádro obalováno právě vznikajícím polymerem. Důležitá je afinita jádra k polymeru, ta musí být vyšší než afinita k polymeračnímu médiu.

Enkapsulace pevných látek je poměrně jednoduchá. Nejprve se vytvoří disperze částic jádra s monomerní směsí, a tato disperze je potom rozmíchána v nemísitelné kapalině (polymerační médium). Jestliže materiál jádra nemá dostatečnou afinitu k polymeru, musí být nejprve povrchově modifikován. Důležité je také použití vhodného stabilizátoru, aby nedocházelo ke spojování MICs při jejich vzniku a vhodná rychlost míchání. [6], [1]

Enkapsulace kapalin je v podstatě podobná enkapsulaci pevných látek. V případě, kdy materiál jádra není kompatibilní s monomerem, je ale nutné použít komplexní emulze (o/w)/o nebo (w/o)/w. Příkladem je mikroenkapsulace vodného roztoku suspenzní polymerací MMA (metyl metakrylátu). Vodné jádro je nejprve dispergováno v monomeru za přítomnosti vhodného stabilizátoru (např. Tween – neionogenní detergent [15]), vznikne w/o emulze. Tato emulze je následně dispergována ve vodě za přítomnosti o/w stabilizátoru (např. PVP polyvinylpyrrolidon) – vznikne (w/o)/w emulze, následuje polymerace – přeměna tekuté polymerní vrstvy na pevnou polymerní schránku. Takto vznikají monolitické a polynukleární MICs. [1]

Emulzní polymerace je o něco komplikovanější, než suspenzní. Monomer při ní musí být emulgován v polymeračním médiu. Mechanismus mikroenkapsulace je ale podobný suspenzní polymeraci. Příkladem využití emulzní polymerace je výroba polyalkylkyanoakrylátových MICs obsahujících různá léčiva. Nerozpustné léčivo je dispergováno ve vodném roztoku o nízkém pH, potom se po kapkách přidá monomer. Polymerace probíhá aniontovým mechanismem [16]. Iniciátorem reakce je velmi nízká koncentrace  $\text{-OH}^-$  skupin. Vznikají monolitické MICs. [1]



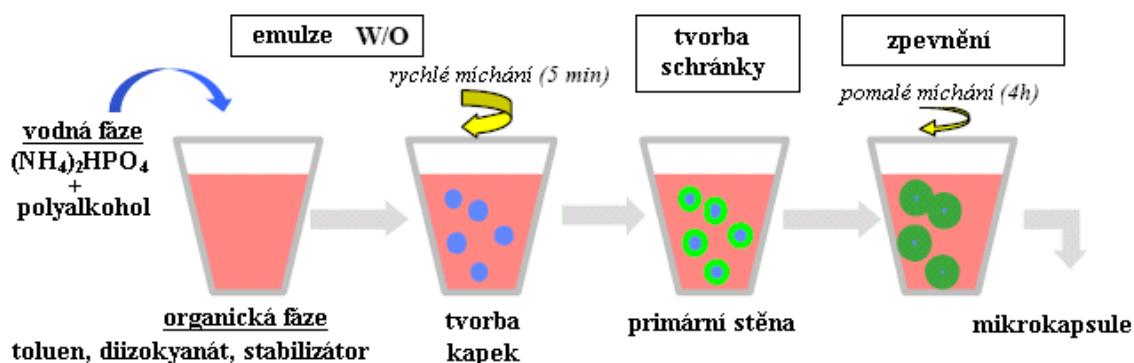
Obr. 2: Schematické znázornění emulzní polymerace [17]

### 2.2.1.2 Polykondenzace

Výroba MICs polykondenzací se uplatnila už v šedesátých letech minulého století, kdy byla Changem popsána příprava umělých buněk polykondenzací na fázovém rozhraní. Polykondenzace je mimo jiné používána při výrobě MICs obsahujících léčiva nebo herbicidy.

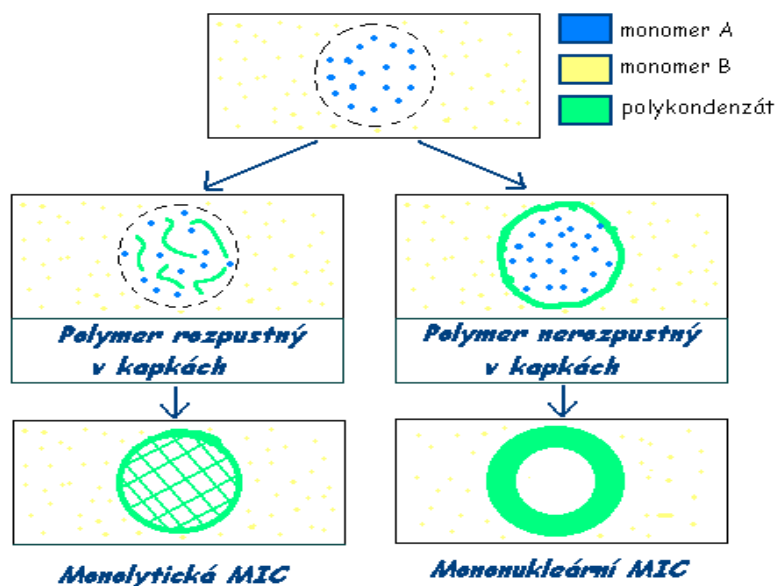
Polykondenzace na fázovém rozhraní je polymerace dvou komplementárních monomerů na rozhraní dvou nemísitelných kapalin.

Příprava dobře definovaných MICs mezipovrchovou polykondenzací si vyžaduje vytvoření dvoufázové kapkové disperze za přítomnosti vhodného stabilizátoru. Výrobní detaily tvorby kapek a kontrola jejich velikosti jsou v zásadě stejné jako u suspenzní polymerace. Tyto kapky jsou potom předlohou pro vznik výsledných MICs. Způsob, jakým jsou MICs formovány a tím pádem jejich výsledná morfologie, jsou podmíněny rozpustností polykondenzátu ve fázi, která je rozptýlena ve formě kapek. [1]



Obr. 3: Princip tvorby MICs polykondenzací na fázovém rozhraní ( PUR MICs s nehořlavou úpravou) [9]

Jestliže jsou zpočátku vytvořené oligomery vysoce rozpustné v kapkách, potom také rostou uvnitř kapek. Kapky se potom stávají hlavním centrem polykondenzace a vytahují komplementární monomer z média – vznikají tak pevné částice (monolitické MICs). V opačném případě, jestliže jsou zpočátku vytvořené oligomery nerozpustné v kapkách, potom rostou na rozhraní. Tak se rychle z polymerních (oligomerních) řetězců vytvoří tenká monomolekulární membrána okolo kapek. Další polykondenzace vede k vytvoření rezervoárních MICs. [1]



Obr. 4: Mechanismus tvorby monolitických a mononukleárních MICs polykondenzací na fázovém rozhraní

Polykondenzace probíhá vždy na jedné straně schránky, podle kompatibility vzniklé polymerní vrstvy s vodní nebo organickou fází a propustnosti vrstvy pro jeden nebo druhý monomer. Může dojít i k řadě přechodných situací, při kterých jsou relativně krátké oligomery rozpustné v kapkách a dříve či později se s rostoucí velikostí začnou srážet. Vzniklé MICs jsou potom monolitické a více či méně pórovité. Pórovitost záleží na míře srážení polymeru uvnitř kapek.

Nejtypičtějším příkladem mikroenkapsulace mezipovrchovou polykondenzací vedoucí k tvorbě rezervoárních MICs, je tvorba nylonových MICs – kondenzace diaminu (např. HDA - hexametylendiaminu) a dichloridu dikarboxylové kyseliny (SBC - sebacoyl chloridu -  $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$ ) ve w/o emulzi.

1. Vodný roztok obsahující diamin a materiál jádra (např. enzymatický roztok) je pomocí pufru upraven na vhodné pH. Rostok je potom vmíchán do nemísitelného organického média (např. cyklohexan-chloroform, 4:1) za přítomnosti vhodného stabilizátoru (např. Span 85 = Sorbitan trioleate, neionogenní PAL [18]) a emulze je udržována v ledové lázni za stálého míchání.

2. Rostok monomeru dichloridu dikarboxylové kyseliny -  $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$  v té samé organické kapalině přidáme k emulzi a pokračujeme v míchání dokud nedosáhneme požadovaného stupně polykondenzace (pár minut). Tímto se vysráží polyamid (např. nylon 6 – 10) na povrchu kapek. Jinými slovy - vytvoří se tenké nylonové schránky okolo vodných kapek –mononukleární nylonové MICs.



3. výsledné MICs získáme zředěním suspenze, následuje dekantace (odlití roztoku nad usazenými částicemi), filtrace nebo centrifugace – podle velikosti částic. Pro ve vodě nerozpustné aktivní látky (herbicid methylparathion) se používá alternativní uspořádání (např. o/w emulze), potom je potřeba stabilizátor emulze o/w (např. PVAI). [1]

### 2.2.2 Fyzikálně – chemické metody

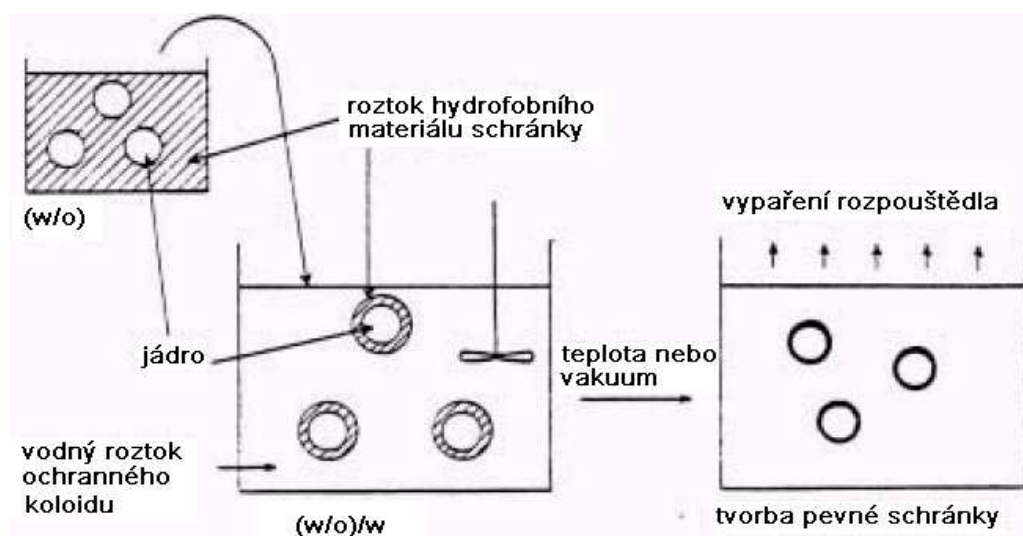
Fyzikálně – chemické metody se pro výrobu MICs používají nejčastěji. Schránka se při nich tvoří z předem vyrobených polymerů.

#### 2.2.2.1 Extrakce a odpaření rozpouštědla

##### Popis a mechanismus procesu

Při tomto procesu se nejprve aktivní látka disperguje nebo rozpustí v roztoku polymeru. Roztok polymeru obsahující aktivní látku je poté dispergován v nemísitelné kapalině ve formě stejnoměrných kapek. Následné odstranění rozpouštědla vede k tvorbě odpovídajících MICs. Jestliže je látka jádra rozpustná (nebo jemně dispergovaná) v roztoku polymeru, získáme takovýmto postupem monolitické MICs. V případě, že částice látky jádra jsou pevné získáme mono- nebo polynukleární MICs.

Extrakce rozpouštědla je dosaženo poměrně rychle vložením disperze do polymerního srážedla (nemísitelná kapalina), zatímco vypařování rozpouštědla zahrnuje pozvolné snižování tlaku nebo tepelné vypařování rozpouštědla při použití méně těkavé, nemísitelné kapaliny. [21], [1]



Obr. 5: Příprava MICs vypařením rozpouštědla z komplexní emulze. [21]

Tvorba MICs extrakcí rozpouštědla zahrnuje tři vzájemně propojené procesy – tvorbu kapek, jejich stabilizaci a zpevnění.

### **Tvorba kapek**

Tvorba kapek probíhá podobně jako u suspenzní polymerace. V dobře rozmíchané dvoufázové emulzi se kapky neustále vzájemně sráží, spojují a rozdělují. Emulze jsou vhodné pro enkapsulaci tehdy, jestliže kapky dosáhnou rovnovážného rozdělení velikosti během 10 – 30 minut. S rostoucím časem míchání se zmenšuje průměrná velikost částic a rozptyl jejich velikostí. [1]

### **Zpevnění kapek**

Ke zpevnění kapek dochází tím, že rozpuštěné polymerní řetězce v kapce uvolní rozpouštědlo a vytvoří odpovídající schránku nebo matrix.

Příkladem je zpevnění kapek skládajících se z aceton-chloroformového roztoku aktivní látky a kopolymeru (CPLG, lactide-glykolu) ve vodném prostředí. Brzy po vytvoření kapek přechází většina acetonu do vodné fáze (extrakce), po pěti hodinách vypařování při 1°C za zmenšeného tlaku se odstraní také většina dichlormetanu – vznikají pevné MICs. [1]

### **Stabilizace kapek**

S postupným odstraňováním rozpouštědla z kapek roste jejich viskozita. Viskózní kapky mají snahu se více spojovat, než rozdělovat. To může vést ke vzniku sraženin (koagulátů) během počátečního stádia odstraňování rozpouštědla. Tomu lze předejít přidáním malého množství vhodného stabilizátoru kapek do suspenze.

Stabilizátory kapek pro vodné médium (o/w emulzí) – PVAI, algináty, metylcelulóza, želatina, polyoxyetyleriváty esterů kyseliny sorbitové (Tweens).

Stabilizátory w/o emulzí – CAB (celluloseacetatbutyrat), polymetakryláty. [1]

### **Typické příklady**

Extrakce a vypaření rozpouštědla se nejčastěji používá při výrobě biodegradabilních MICs založených na polylaktidu a příbuzných polyhydroxykyselinách. V poslední době se pomocí této metody začaly vyrábět polyesterové MICs obsahující ve vodě rozpustné léky, zejména bílkoviny. [1]

### **2.2.2.2 Zesít'ování polymerní suspenze**

#### **Popis procesu**

Podobně jako u mikroenkapsulace extrakcí a odpařením rozpouštědla se skládá ze tří procesů – tvorba, zpevnění a stabilizace kapek. Tvorba kapek probíhá stejně. Metoda se liší zpevněním kapek (přeměnou kapek na MICs) – toho je docíleno kovalentním zesíťením

Tato metoda se dá použít pro širokou řadu látek, hlavně pro přípravu proteinových monolitických mikrokapsulí. Používá se pro mikroenkapsulaci cytotoxických léků. Proteiny mohou být zesíťovány zvýšením teploty nad 50°C, nebo různými chemickými činidly (dialdehydy, dichloridy dikarboxylových kyselin). Kromě proteinů se jako materiál schránky používají také polysacharidy, syntetické polymery obsahující amino- nebo hydroxyskupiny (PVAI). Všechny tyto polymery jsou hydrofilní, proto se tímto způsobem vyrábí MICs obsahující pevné nebo olejové jádro. Kapky polymeru s aktivní látkou jsou dispergovány v okolním prostředí, které může být tvořeno různými druhy olejů (olivový, arašídový, minerální) nebo jinými nepolárními kapalinami (toluen, chloroform). [1]

#### **Chemie a mechanismus**

Zesíťení polymerních řetězců v dispergovaných kapkách můžeme docílit přímou reakcí mezi funkčními skupinami na samotných řetězcích (samozesíťení), nebo pomocí di- nebo polyfunkčního činidla (např. glutaraldehyd). Samozesíťení (např. proteinů) můžeme vyvolat teplotou, ozářením, nebo přidavkem kondenzačního (srážecího) činidla. [1]

### **2.2.2.3 Koacervace**

#### **Popis procesu**

Koacervace byla prvním zkoumaným způsobem enkapsulace a také první metodou využitou v praxi (výroba bezuhlíkatého kopírovacího papíru). Přesto ale princip i praxe je u koacervace komplikovanější než u jiných výše popsanych metod. Slovo koacervace je odvozeno z latinského coacervus (hromada, halda) a znamená tvorbu makromolekulárních agregátů následkem fázové separace.

Jednoduchý příklad koacervace – připravíme vodný roztok želatiny (1-10%) a udržujeme ho při teplotě 40-60°C. Přidání pár kapek etanolu vede k vytvoření dvou fází,

jedna má vyšší koncentraci želatiny. K tomuto rozdělení fází dochází, protože interakce mezi vodou a etanolem v trojfázové soustavě želatina-voda-etanol je energeticky výhodnější než ta mezi vodou a želatinou. To vede k postupnému srážení želatiny (voda je vytahována z roztoku). Tím se zvýší interakce mezi molekulami polymeru a dochází tak ke tvorbě částečně vysrážených makromolekulárních agregátů.

Fáze bohatá na polymer se obvykle nazývá „koacervační fáze“, fáze chudší na polymer se nazývá „koacervační médium“. Kromě etanolu lze koacervace želatiny docílit velkým množstvím jiných činidel, včetně polárních organických rozpouštědel, fenoly, solemi, změnou pH nebo teploty, nebo polymerem, který je více hydrofilní, než želatina (PEG, polyetylglykol). Všechna tato činidla fungují stejným způsobem.

Tři nejčastěji používané polymery pro přípravu MICs koacervací jsou želatina, arabská guma (vláknina z akácie) a etylcelulóza.

Želatina se vyrábí kontrolovanou hydrolýzou kolagenu ve dvou formách - želatina A a B, s molekulovou hmotností v oblasti 10 000 – 100 000 g/mol.

Želatina A je výsledek kyselé hydrolýzy a nese přebytek kladně nabitých skupin v neutrálním pH (izoelektrický bod 8 – 9,5), zatímco želatina B se získává alkalickou hydrolýzou a nese nadbytek záporně nabitých skupin (izoelektrický bod 5 – 5,5). Pro enkapsulaci se častěji používá želatina A.

Polymery, které jsou rozpustné ve vodě (želatina a akácie), nazýváme hydrofilní koloidy, polymery rozpustné v nepolárních rozpouštědlech (etylcelulóza), se nazývají hydrofobní koloidy. Odpovídajícími koacervačními systémy jsou potom vodná nebo nevodná koacervace.

Termín vodný a nevodný se tedy vztahuje k polymeru tvořícímu schránku a ne k materiálu jádra. Pro mikroenkapsulaci vodnou a nevodnou koacervací by materiál jádra měl být nerozpustný (nebo stěží rozpustný) v polymerním roztoku. [1]

### **Mechanismus tvorby mikrokapsulí**

Po postupném přidání desolvatačního činidla do roztoku polymeru, začne v určitý okamžik fázová separace tím, že se objeví mikroskopické kapky koacervátu. Se zvyšujícím se rozsahem koacervace se částice zvětšují až nakonec splynou (flokulují) a vytvoří větší koacervační kapky. Při nepřítomnosti stabilizátoru kapek a míchání koalescence pokračuje a vede k vytvoření makroskopické fázové separace.

Materiál jádra by měl být ve směsi přítomen na počátku koacervace, částice koacervátu se tak mohou adsorbovat na povrchu částic jádra. Materiál jádra ale může

být přidán i v průběhu nebo po skončení fázové separace. V každém případě musí být směs neustále míchána. Někdy je nezbytný také přídavek stabilizátoru, aby nedocházelo ke koagulaci výsledných MICs.

Tvorba MICs koacervací obvykle vyžaduje další kroky pro zpevnění polymerní schránky. Těmi mohou být relativně jednoduché procesy za účelem odstranění zbytkového rozpouštědla. Toho můžeme docílit např. ochlazením a propláchnutím srážedlem, např. etanolem (pro želatinu), nebo n-hexanem (pro etylcelulózu). Někdy je ke zpevnění schránky zapotřebí zesíťovací reakce. [1]

### 2.2.3 *Mechanické metody*

#### 2.2.3.1 **Extruze**

##### **Jednoduchá extruze**

Technologie extruze je zahrnuta v široké řadě různých způsobů přípravy mikroenkapsulovaných produktů. V laboratoři lze jako zařízení pro extruzi použít injekční stříkačku (generátor kapek) a lázeň pro zpevnění kapek. Obvykle se takto vyrábějí MICs typu matrix. Zpevnění tekutých mikrokapek a jejich přeměny v pevné MICs je možné docílit různými mechanismy – melt solidification ( emulgace taveniny v lázni a ochlazení [23]), gelací, extrakcí a odpařením rozpouštědla nebo kovalentním zesíťováním. Do lázně pro zpevnění kapek musí být obvykle přidáno malé množství vhodného stabilizátoru kapek, kvůli zabránění nebo omezení koagulace výsledných MICs. [4]



Obr. 6: Jednoduchá tryska pro generaci kapek. [21]

### **Dvojité kapilární zařízení pro extruzi**

Používají se pro výrobu rezervoárních MICs. Obsah jádra a polymer schránky je dávkován vnitřním a vnějším ústím souosé dvojitě kapiláry. Materiál jádra je obvykle tekutý a polymer může být roztok nebo tavenina (jádro a polymer musí být nemísitelné). Ve špičce souosé trysky vytvoří obě kapaliny jednotný proud, který se přerušuje a tvoří odpovídající mikrokapky. Ty jsou potom dávkovány do vhodné lázně pro zpevnění polymerní schránky ochlazením, odstraněním rozpouštědla nebo zesíťtím. [1]

#### **2.2.3.2 Rozprašování**

Mikroenkapsulace rozprašováním a sušením zahrnuje dispergaci materiálu jádra v polymerním roztoku a následné rozprašení směsi do horké komory. To vede k odpaření polymerního rozpouštědla a vzniku monolitických nebo polynukleárních MICs.

Rozprašovaný materiál se připravuje smícháním materiálu jádra s polymerním roztokem za přítomnosti PAL (dispergační činidlo). Rozprašení směsi do horké komory má za následek vznik mikrokapek polymerního roztoku obsahujícího aktivní látku. V komoře uvolní mikrokapky rozpouštědlo do horkého vzduchu, který je vháněn ve stejném směru jako mikrokapky. Výsledné MICs jsou potom transportovány do separátoru. Jestliže je rozpouštědlem voda, vyhneme se recyklaci rozpouštědla a úpravě vzduchu. Při použití organických rozpouštědel je toto hlavní nevýhodou této metody.

V potravinářském průmyslu jsou pro enkapsulaci ochucovadel používány jako obalové polymery polysacharidy (modifikovaný škrob, arabská guma). Počáteční a výchozí teplota v horké komoře je 180 a 100°C. Jádro MICs tvoří přírodní aromatické substance, které jsou tvořeny směsí relativně těkavých organických složek, např. alkoholů, aldehydů, ketonů, esterů a éterů.

Možností, jak si vysvětlit, že tyto látky vydrží tak vysoké teploty je několik. Je to například tím, že polární polysacharidy jsou relativně málo propustné pro nepolární aromatické složky. Aromatické složky jsou lipofilní – málo difundují skrz hydrofilní polysacharidovou schránku.

Může to být také zdůvodněno tím, že nejdříve se voda vypařuje z povrchu polymerní schránky a s rostoucí dehydratací se permeabilita polysacharidové schránky pro vodu postupně zvyšuje. Výsledkem je to, že voda je přednostně vypařena, zatímco olej je z velké většiny zachován ve schránce. Míra ztrát aromatických látek silně závisí

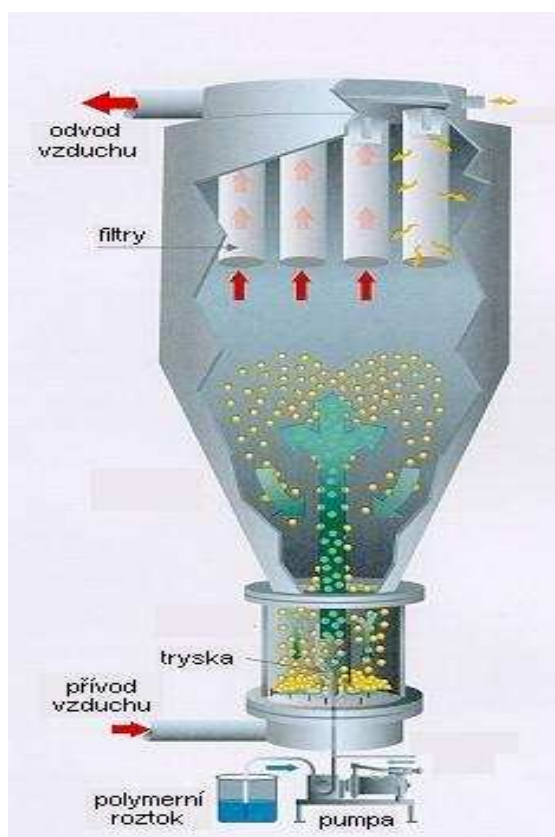
na obsahu vlhkosti výsledných MICs a na vlhkosti odváděného vzduchu. Dále je také ovlivněna typem enkapsulovaných látek, molekulární hmotností polymeru a velikostí mikrokapek.

Ztráta těkavých materiálů během sušení a obecně malý obsah jádra takto vzniklých MICs, vedl k velkému množství alternativních metod na dehydrataci rozprášených mikrokapek. Mezi tyto metody patří ochlazení a zmrazení kapek, nebo jejich rozprášení na sikativa nebo na dehydratující kapalinu.

Mikroenkapsulace rozprašováním produkuje méně stejnoměrné MICs než ostatní metody. [1]

### 2.2.3.3 Obalování

Tato výrobní metoda je běžně používána ve farmaceutickém průmyslu. Pro výrobu mikrokapsulí je nejvýznamnější obalování kapalnou disperzí. Jedním typem této metody je tzv. Wurster proces. Metoda byla vyvinuta v padesátých letech Dale E. Wursterem a je velmi vhodná pro stejnoměrné obalení částic materiálu.



Pro tuto technologii je potřeba speciální zařízení, jehož hlavní částí je komora, na jejímž dně jsou umístěny částice jádra. Tryskou na dně komory je dovnitř vháněn roztok polymeru. Částice jádra jsou společně s roztokem polymeru unášeny horkým vzduchem. Teplota vzduchu je nastavena tak, by došlo k odpaření rozpouštědla a zpevnění částic. Částice cirkulují v komoře tak dlouho, dokud se nevytvoří dostatečně tlustá stěna schránky. [27], [24], [25], [26]

Obr. 7: Zařízení na výrobu kapsulí technologií Wurster [27]

#### **2.2.4 Další metody enkapsulace**

V této kapitole jsou ve stručnosti popsány některé z mnoha dalších technologií používaných pro enkapsulaci materiálu.

##### **Extruze přes skleněnou membránu**

Jde o průnik roztoku s polymerem a jádrem skleněnou membránou se stejnoměrnými póry. Tímto způsobem se získají relativně stejnoměrné MICs.

##### **Neutralizace povrchových nábojů**

Předpokládá se, že částice jádra nesoucí na svém povrchu kladný nebo záporný náboj adsorbují opačně nabitě polymery. Tím dojde k neutralizaci náboje na polymeru, který se vysráží na povrchu částic.

##### **Autoenkapsulace**

Jednoduchá metoda obalení pesticidů ve škrobovém gelu, nebo ve škrobu obsahujícím gelační činidlo. Pesticid, škrob a gelační činidlo (pokud je nezbytné) se smíchají a je přidáno takové množství vody, aby se docílilo aglomerace směsi a vytvoření granulí o velikosti 400 – 1200  $\mu\text{m}$ . Přidání vody vede k vytvoření gelu a obalení pesticidu.

##### **Simultánní krystalizace**

Jde o simultánní krystalizaci jádra s polymerem. Proces je jednoduchý a vhodný v případě, že nevyžadujeme vysoký poměr jádro/schránka. Příkladem je příprava MICs s arašídovým máslem. Přesycený sacharózový sirup je udržován při teplotě dost vysoké na to, aby nedocházelo ke krystalizaci. Potom se za vydatného míchání přidá materiál jádra. To vede k ochlazení směsi, krystalizaci cukru a obalení jádra.

##### **Molekulární inkluze**

Různé způsoby miroenkapsulace popsané výše produkují výrobky, které je možné skladovat dostatečně dlouhou dobu (pro běžné použití). Ve všech těchto produktech je materiál uzavřen fyzicky a jako takový podléhá oxidaci. Jestliže je těkavý, může také docházet k jeho úbytku vypařováním. Metodou, která poskytuje chemické uzavření materiálu je molekulární uzavření (inkluze) cyklodextrinem.



Technicky je tato metoda relativně jednoduchá a připomíná srážecí a krystalizační proces.

$\beta$ -cyklodextrin se rozpustí ve směsi etanolu a vody (1:2) při asi 55°C, následuje postupné přidávání roztoku jádra v etanolu (např. aromatické ochucovadlo) za současného míchání. Roztok je přiveden postupně na pokojovou teplotu, aby došlo ke krystalizaci. Směs je potom ochlazena na 0°C a produkt je získán ve formě krystalického prášku.

Takto jsou částice ochucovadla individuálně uzavřeny v dutině molekuly cyklodextrinu. Vytvořené komplexy jsou vysoce stabilní (až do teplot 200°C), chuť je uvolněna při hydrataci (v ústech). Obsah ochucovadel zůstává stejný i po deseti letech. Na druhou stranu, cyklodextriny jsou poměrně drahé a takto dlouhá doba uskladnění většinou není potřeba. [1]

## 2.3 Mikro kapsule v textilním průmyslu

Aplikace mikroenkapsulovaného materiálu v textilním průmyslu umožňuje zlepšit vlastnosti textilií a dodat textiliím úplně nové funkce. Mikro kapsule se na textilie většinou nanášejí při finálních úpravách.

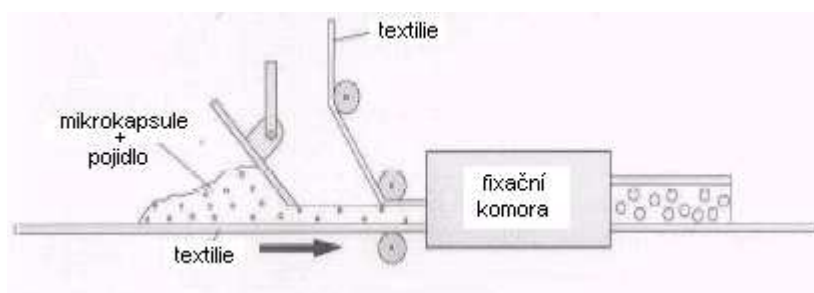
Technologie použité pro výrobu mikro kapsul určených pro textilní aplikace závisí na požadovaných vlastnostech a zamýšleném účelu použití dané textilie. Velikost i tvar MICs, materiál stěny, aktivní látka a mechanismus uvolňování musí být přizpůsobené výrobnímu procesu textilie a použití finálního produktu. MICs v disperzi pro finální úpravy textilií musí být odolné vůči mechanickému a teplotnímu namáhání. Stěna MICs musí vydržet tlak válců na fuláru i teplotu při sušení.

Zpočátku se MICs pro finální úpravy textilií vyráběly koacervací (jako polymer se používala želatina), poději polymerizací (disperzní polymerací, polykondenzací na fázovém rozhraní). Jestliže mají MICs uvolňovat obsah během barvení, praní nebo sušení textilie, musí být schránka ve vodě rozpustná nebo citlivá na vyšší teploty, aby se rozpustila nebo roztavila při požadované teplotě. V takových případech jsou většinou používány fyzikální (nebo mechanické) enkapsulační metody – především obalování, rozprašování a sušení, rozprašování a chlazení. [1]

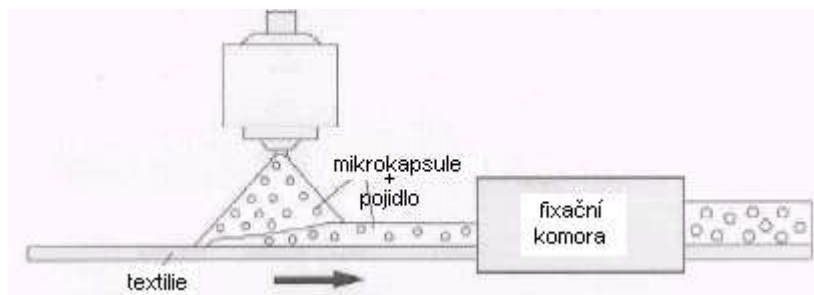
### 2.3.1 Způsoby nanášení MICs, pojidla

Nanesená disperze s MICs na tkané nebo netkané textilie by neměla změnit barvu nebo omak textilie. Disperze se obvykle skládají z pojidla, organických nebo neorganických pigmentů a plnidel, protipěněních přípravků a činidel regulujících viskozitu.

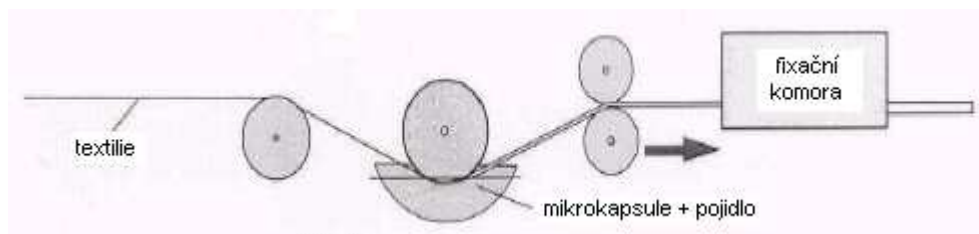
Nanesení MICs na povrch nebo dovnitř textilie se provádí různými technologiemi. Např. nástřikem, nánosováním, impregnací, tiskem, začleněním do polymerních nosičů (polymerní pěna), které jsou potom vloženy do vybraných částí oblečení.



Obr. 8: Aplikace MICs nánosováním nebo laminací [10]



Obr. 9: Aplikace MICs nástřikem [10]



Obr. 10: Aplikace MICs impregnací [10]

Pojidla hrají důležitou roli při nanášení MICs na textilii. Jejich úkolem je vázat MICs na textilní substrát. Významně ovlivňují kvalitu, stálost a podmínky praní textilií s mikroenkapsulovanými látkami.

Pojidla se dělí do čtyř následujících skupin:

- ve vodě rozpustné polymery jako např. polyvinylalkohol, modifikovaný škrob nebo karboxymethylcelulóza
- syntetické polymery jako styren-butadienový kopolymer a polyakryláty
- aminoaldehydové pryskyřice, např. močovino- a melaminformaldehydové pryskyřice
- silikony

### ***2.3.2 Jednotlivé příklady aktivních látek používaných v textilním průmyslu ve formě mikrokapsulí***

Existuje celá řada možností, jak pomocí mikroenkapsulovaného materiálu měnit vlastnosti textilií. Textilie s mikroenkapsulovanými termochromními a fotochromními barvivy mění barvu se změnou teploty nebo když jsou vystaveny slunečním paprskům, oblečení s anti-mikrobiální úpravou si uchovává dlouhotrvající svěžest, ve zdravotnictví lze použít textilie, které jsou napuštěny enkapsulovanými léčivými látkami, oblečení s enkapsulovanými repelenty si dlouhodobě uchovává svoji funkčnost, enkapsulované nehořlavé úpravy jsou odolné vůči praní a čištění. Lze také vyrábět textilie, poskytující ochranu vůči chemikáliím, které se používají hlavně v armádě pro dekontaminaci nebezpečných chemických látek. Kosmetické textile s mikroenkapsulovaným materiálem se také používají v boji a to proti vráskám a celulitidě. [3], [5], [2]

### **2.3.2.1 Barviva a pigmenty**

Pigmenty a barviva se začaly mikroenkapsulovat v sedmdesátých letech. Od té doby se MICs s barvivy a pigmenty používají pro různé techniky barvení a potisku textilií.

- Elektrostatický tisk – MICs obsahují barviva a hydrofilní rozpouštědla (vodu, alkohol). Tiskem lze docílit ostřejších vzorů za použití slabšího elektrostatického pole.
- Zrnitý potisk – MICs obsahují různá barviva, schránku tvoří ve vodě rozpustné polymery. Používá se pro vytváření zrnitých vzorů.
- Přenosový tisk – MICs, které se skládají z barviva dispergovaného v hydrofobním prostředí a schránky tvořené např. polyuretanem, jsou nanesené na papír. Barvivo může být na textil převedeno mechanickým, tepelným nebo světelným poškozením schránky nebo jejím rozpuštěním. Hlavní výhodou této technologie oproti klasické je, že není omezena jen na disperzní barviva sublimující za nižších teplot, než je teplota tání syntetických vláken. Technologie také není omezena pouze na syntetické materiály. Existují i postupy pro přenosový potisk bavlny (MICs obsahují reaktivní nebo kyselé barviva a fixační činidla). [2]

### **2.3.2.2 Adheziva**

Výhodou mikroenkapsulovaných adheziv je fakt, že je můžeme aktivovat, až když je potřeba. Uvolnění adhesiv z MICs je docíleno tlakem, teplotou nebo jejich kombinací. Roztok adheziva lze enkapsulovat např. koacervací želatiny a arabské gumy nebo melaminoformaldehydové pryskyřice. [29]

### **2.3.2.3 Mikrokapsule ve finálních úpravách**

Ve finálních úpravách se mikroenkapsulace používá například pro nemačkovou a nežehlivou úpravu. Můžeme při ní použít více kombinací pryskyřic a katalyzátorů, než při práci s volnými činidly. Lze také použít nestálé a těkavé přípravky.

Pomocí mikroenkapsulované hydrolázy se docílí různých povrchových efektů na přírodních vláknech jako například opalescence, patina, matování nebo sepraný vzhled. [2]

#### 2.3.2.4 Termochromní textilie

Termochromismus je vratná barevná změna se změnou teploty. Tato změna je způsobena molekulárním přeuspořádáním termochromního barviva. Velká většina vynálezů, které využívají mikroenkapsulované termochromní materiály, pochází z Japonska.

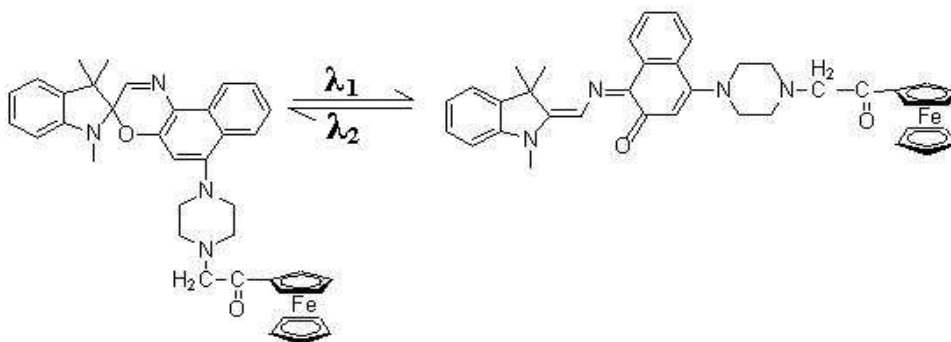
Termochromním materiálem jsou například kapalné krystaly. Na textil se aplikují mikroenkapsulované cholesterické kapalné krystaly. Barva textilie se mění s teplotou a úhlem pohledu. Směs MICs se na textili nanáší nánosováním, postřikem nebo tiskem. Přes vrstvu kapalných krystalů se aplikuje průhledný ochranný film.

Kromě tekutých krystalů se používají také termochromní barviva. Aplikací těchto mikroenkapsulovaných barviv se vyrábějí vlákna s barevnou pamětí (schopná reverzibilní barevné změny). Termochromní textili lze vyrobit tak, že se PUR vlákna ponoří do směsi termochromních MICs a polyuretanové a epoxidové pryskyřice a usuší se. Směs termochromních PUR vláken a běžných PES vláken se použije na výrobu termochromní tkaniny. [30], [2]

#### 2.3.2.5 Fotochromní textilie

Fotochromní barviva absorbují viditelné nebo infračervené záření, přičemž excitovaný stav trvá dostatečně dlouho, aby molekula prošla chemickou reakcí. Tato barviva se používají pro neviditelné písmo, tmavnutí brýlí nebo záclon a pro sportovní oblečení. V textilním průmyslu se fotochromní barviva začala využívat až po roce 1990. Patenty pochází převážně z Japonska

Příkladem mikroenkapsulace fotochromních barviv jsou silikonové MICs obsahující deriváty spironaftoxazinu. Typickým výrobkem jsou záclony, které jsou bleděmodré ve tmě, po expozici na slunci změní okamžitě barvu na tmavě modrou a ve tmě opět vyblednou. [2]



Obr. 11: Fotoizomerační chování spironaftoxazinu [8]

### **2.3.2.6 Nehořlavé textilie**

Nehořlavé úpravy se skládají z látek obsahujících fosfor, dusík nebo kovy. Některé z těchto látek mají tendenci reagovat během výroby s polymerem. Mikroenkapsulace tento problém minimalizuje a kromě toho také zabraňuje unikání úpravy z polymeru. Textilie s mikroenkapsulovanou nehořlavou úpravou se používají zejména při výrobě stanů, oblečení, koberců, nábytku a interiérů automobilů. Moderní mikroenkapsulované nehořlavé úpravy neovlivňují omak textilie a dovolují opakované praní beze ztráty MICs.

První patenty pro mikroenkapsulaci nehořlavé úpravy pochází z roku 1971. Jako materiály pro tvorbu schránky se používaly polyuretany, polyolefiny a epoxidové pryskyřice. Další patenty se zaměřovaly na výrobu MICs, které uvolňují aktivní látku při teplotě, při které se vznítí textilie. Schránka těchto MICs byla tvořena polystyrénem, polyvinylalkoholem nebo polyuretanem. MICs se začleňovaly do syntetických vláken, nebo se na textilií aplikovaly při finálních úpravách. Příkladem jsou polystyrénové MICs obsahující akrylamid, které byly přidány do xantogenátu celulózy. Směs viskózy a MICs byla sepředena do nehořlavých vláken. [2]

### **2.3.2.7 Nepromokavé textile**

Nepromokavou textilií lze vyrobit nanesením vrstvy rozpínavých MICs na porézní substrát, nebo aplikací MICs uvolňujících nepromokavou úpravu. V obou případech je důležité termické zpracování.

Příkladem použití rozpínavých MICs pro nepromokavou úpravu je patent z roku 1991. Na porézní uretanovou pěnu se nanasla vrstva MICs tvořených pryskyřicí. Textilie se termicky upravila, MICs expandovaly a vytvořily nepropustnou vrstvu. V jiném patentu se na textilií nanášelo pojídlo a expandující MICs s termoplastickou stěnou a jádrem generujícím plyn (např. propan nebo butan). Ty byly aplikovány na povrch tkaniny, pleteniny nebo netkané textilie, která byla tepelně upravena a MICs tak expandovaly. [2]

### **2.3.2.8 Čistící prostředky**

Hlavními produkty mikroenkapsulace v této oblasti jsou MICs obsahující enzymy, bělidla, protipěnění prostředky a MICs pro chemickou úpravu. Důvodem enkapsulace těchto látek je ochrana parfémů před oxidací a zamezení deaktivace enzymů a bělidel. [2]

### **2.3.2.9 Parfemované a antimikrobiální textilie**

Nápad vytvořit textilii obsahující mikroenkapsulované esenciální oleje s vůní květin, koření, stromů a ovoce je více než třicet let starý. Jako materiál schránky se používala želatina a arabská guma. Pojídlem byl škrob, melaminová pryskyřice nebo dextrin. Snahou bylo vytvořit MICs, které se nepoškozovaly při praní, ale až při nošení textilie. Od té doby byly vyvinuty MICs, které parfém uvolňovaly polopropustnou membránou, nebo praskly vlivem mechanického tlaku. Moderní parfemované textilie si udrží vůni i několik let, odolávají chemickému čištění a obsahují MICs i po více než 25 pracích cyklech. Příkladem jsou parfemované ručníky obsahující MICs citlivé na tlak, které jsou na substrát připevněné akrylátovým pojídlem.

Mikrokapsule obsahující dezinfekční látky se aplikují především na textilie používané ve zdravotnictví jako jsou obvazy a roušky.

Z antimikrobiálních textilií se vyrábějí například vložky do obuvi. Materiálem může být netkaná polyesterová textilie impregnovaná směsí MICs obsahujících esenciální oleje z šalvěže, levandule a rozmarýnu. MICs jsou citlivé na tlak a jejich stěny jsou tvořeny aminoaldehydovou pryskyřicí. Aktivní látky se postupně uvolňují při nošení a zabraňují množení mikroorganismů a plísní. [2]

### **2.3.2.10 Repelenty**

Mikroenkapsulací repelentů prodloužíme účinnost úpravy, snížíme její toxicitu a těkavost. Mikroenkapsulované repelenty se nanášejí na koberce, záclony, ložní prádlo i oblečení. Na textilie se aplikují při finálních úpravách, nebo se prodávají ve spreji a lze je na textilie aplikovat v domácnosti. Příkladem aktivní repelentní látky je Deet (N,N – diethyl – m-toluamid).

Zvláštním typem výrobku jsou suché ubrousky obsahující želatinové mikrokapsule s repelenty. Pomocí těchto ubrousků se repelenty nanášejí přímo na pokožku. [31]



Obr.12 Aplikace repelentu pomocí suchého ubrousku [31]

#### **2.3.2.11 Bioaktivní a kosmetické textilie**

Výroba bioaktivních a kosmetických textilií je nové a rychle rostoucí odvětví. Většina patentů týkajících se těchto specializovaných textilních produktů byla registrována po roce 1990.

Hlavním cílem bioaktivních textilií je vybavit prádlo nošené přímo na pokožce dlouhotrvajícím efektem zlepšujícím její kondici. MICs by neměly uvolňovat aktivní látku během výroby a praní textilie, ale postupně až při jejím nošení. Nanášejí se na textil impregnací, nánosem nebo rozprašováním. MICs se také vyrábí jako sprej obsahující filmotvorné pryskyřicové pojidlo, které pevně přichytí MICs na textili.

Patent z roku 1992 popisuje přípravu MICs citlivých na tlak naplněných fyziologicky aktivní látkou a jejich aplikaci na textilní vlákna pomocí polymerních pojidel (epoxi modifikovaný polydimetylsiloxan). Stěny MICs se postupně porušují, což vede k prodloužené době působení. Aktivní látky mohou mít antimikrobiální efekt nebo mohou napomáhat lepšímu prokrvování. Příkladem výrobku jsou ponožky s MICs obsahujícími thiamin propyl disulfid, který chrání pokožku před vznikem plísní.

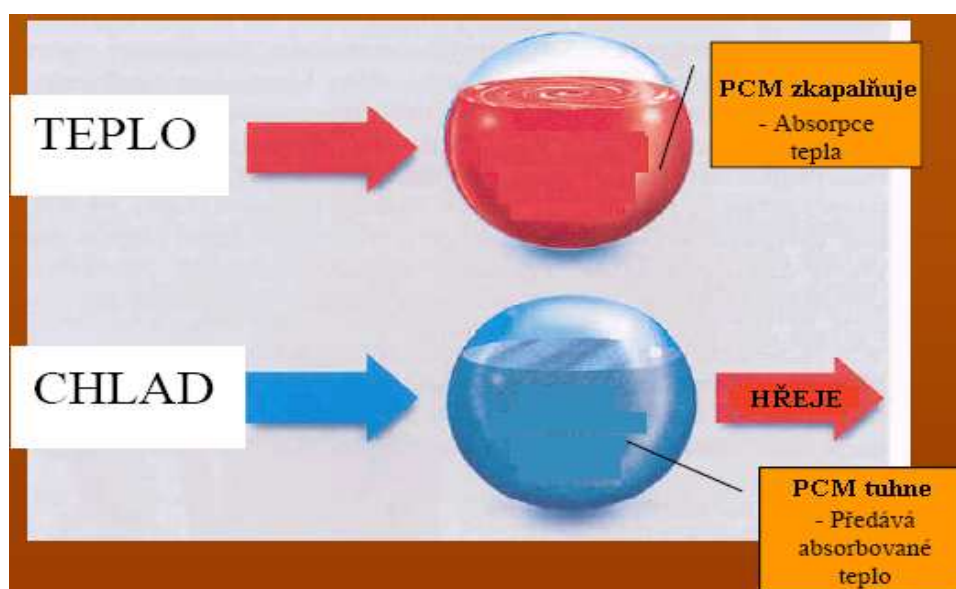
Dalšími aktivními látkami mohou být vitamín C, E, výtažky z mořských řas, analgetika, aromatické látky pro bělení pleti, proti stárnutí pokožky, látky pro hydrataci pleti, pro potlačení svědění. Mikroenkapsulovaný materiál se aplikuje především na zdravotnické textilie, prostěradla, ponožky, punčochy a spodní prádlo.



Patentovány byly také speciální kosmetické textilie s regulátory podkožního tuku. Aktivními složkami jsou extrakty z terminalia, ammi visagna, ginkgo biloby, koly, zeleného čaje, mořských řas. Tyto látky dispergují tuk, urychlují metabolismus vody a redukují celulitidu. [2]

### 2.3.2.12 Textilie se schopností aktivní tepelné regulace

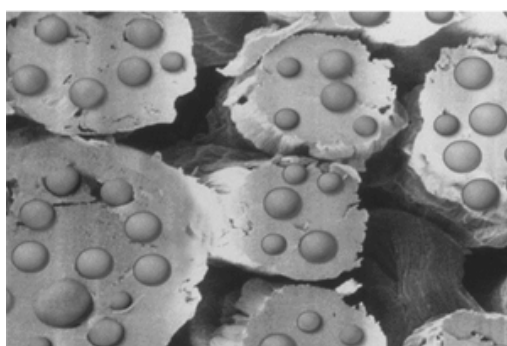
Textilie s touto úpravou patří k nejrychleji se vyvíjejícímu odvětví mikroenkapsulace po roce 1990. Aktivní látky, které umožňují tepelnou regulaci se nazývají phase change materials (PCMs). PCMs jsou většinou tvořeny kombinací různých parafínů s 13 až 28 uhlíky s různými body tání a tuhnutí. Jejich vhodnou kombinací lze docílit požadovanou hodnotu teploty tání. Jestliže je tato teplota překročena, PCMs začnou tát a absorbují teplo. Textilie si tak udržuje stálou teplotu, která je rovna teplotě tání PCMs. Poté, co všechny PCMs zkapalní, nemá už na termoregulaci žádný vliv a textilie se začne ohřívat. Při poklesu teploty pod bod tuhnutí začne materiál přecházet do pevného stavu a absorbovanou energii opět uvolňuje. Míra termoregulace tedy závisí na teplotě tání PCM, na jeho množství a na množství energie, které je materiál schopen absorbovat nebo uvolnit při fázové přeměně. [44]



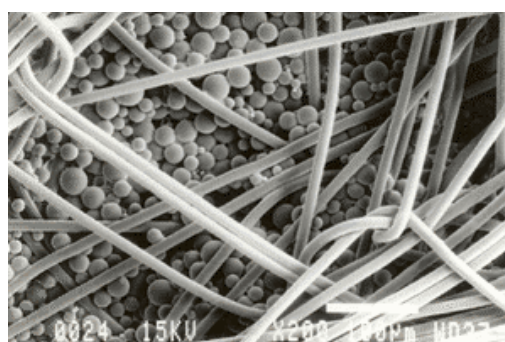
Obr. 13: Schematické znázornění funkce PCMs. [10]

PCMs je tedy nutné mikroenkapsulovat, aby nedocházelo k jeho ztrátám v kapalném stavu. Mikroenkapsulované PCMs mohou být do textilních produktů začleněny různými způsoby. Mohou být složkou vláken, na vlákna a textilie se nanosou společně s pojidlem nebo mohou být včleněny do polymerní pěny nebo vícevrstevných textilií. [2]

Příkladem konkrétních výrobků využívajících PCMs je oblečení, spodní prádlo, ponožky nebo spací pytle.



Obr. 14: Mikro kapsule s PCM začleněné do vlákna. [32]



Obr. 15: Textilie s nánosem mikro kapsulí s PCM. [32]

### 3 Experimentální část

#### 3.1 Použité přístroje

- míchadlo RZR 2051 control od firmy Heidolph

Otáčky tohoto přístroje se dají nastavit v rozmezí 50 – 2000 ot / min. Rychlost otáčení je stejnoměrná i při měnící se viskozitě.



Obr. 16: Míchadlo RZR 2051 control [42]

- homogenizátor T 25/DI 25 Basic ULTRA-TURRAX (IKA)

Tento homogenizátor jsme používaly pro přípravu emulzí. Otáčky se dají nastavit v rozmezí 6 500 – 24 000 ot / min.



Obr. 17: Homogenizátor T 25/DI 25 Basic ULTRA-TURRAX (IKA) [36]

- rastrovací elektronový mikroskop VEGA TS 5130 od firmy TESCAN, s.r.o.

Činnost rastrovacího elektronového mikroskopu je založena na použití úzkého svazku elektronů emitovaných ze žhavené kovové katody a urychlovaných v elektronové trysce tvořené systémem katoda - Wehneltův válec - anoda. Vláknko katody je vystředěno do otvoru Wehneltova válce, který má záporné předpětí, díky jehož působení se okolo emitujícího hrotu katody vytvoří mrak elektronů. Ty jsou potom postupně odsávány z otvoru Wehneltova válce k anodě. Elektrony, které mají správný směr, získají dostatečnou rychlost, aby prolétly dále do tubusu. Paprsek elektronů je dále zpracován elektromagnetickými čočkami a je rozmítán po povrchu pozorovaného objektu. Synchronně s tímto svazkem elektronů je rozmítán elektronový svazek paprsku v pozorovací obrazovce.

Interakcí elektronového svazku s povrchem pozorovaného objektu vznikají sekundární elektrony. Dojem reliéfu vzniká tím, že sekundární elektrony jsou vyzářeny s nestejnou intenzitou z ploch různě skloněných vůči dopadajícímu primárnímu paprsku, a že vyražené sekundární elektrony z ploch odvrácených od detektoru dopadají na detektor s menší pravděpodobností. Zvětšení je dáno poměrem řádkované plochy a velikosti obrazovky – čím menší plocha je řádkována, tím větší je zvětšení.

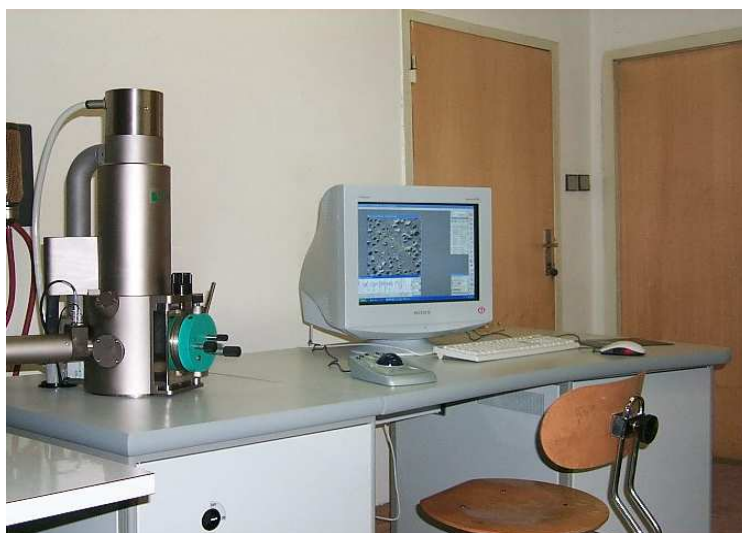
REM pracuje za vysokého stupně vakua. Zároveň se biologické preparáty a vzorky izolantů pro zamezení nabíjení jejich povrchu opatřují iontovým naprašováním vrstvičkou kovu (Au, Ag, Cr), popř. uhlíku. Tloušťka vrstvy se pohybuje v řádech 10 nm. [37], [40], [41]



Obr. 18: VEGA TS 5130 [38]

Specifikace VEGA TS 5130:

- Vysokovakuový mikroskop s ručními posuvy vzorku a malou komorou
- Rozlišení – 3 nm
- Pracovní vakuum -  $5 \times 10^{-3}$  Pa
- Urychlovací napětí – 200 V až 30 kV
- Materiál žhavené katody – wolfram
- Řízení mikroskopu - všechny funkce mikroskopu jsou řízeny pomocí myši a trackballu prostřednictvím programu VEGA TC v operačním systému MS Windows



Obr. 19: VEGA TS 5130 s příslušenstvím [39]

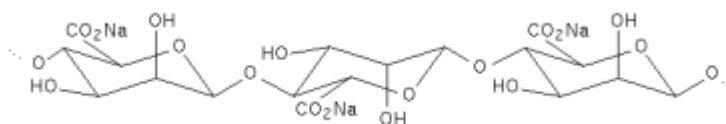
### 3.2 Příprava alginátových MICs

**Výrobní metoda** – extruze, zpevnění MICs zesítním prostřednictvím iontové vazby s vápenatým kationtem  $\text{Ca}^{2+}$

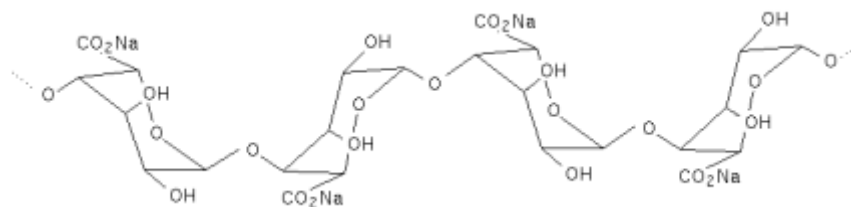
**Použité chemikálie** - alginát sodný ( firma Sigma – Aldrich ), tekutý parafín, chlorid vápenatý ( $\text{CaCl}_2$ ), barvivo rozpustné v olejích – Ceres Blau RR

**Tekutý parafín** - bezbarvá průhledná kapalina bez chuti a zápachu, tvořená směsí uhlovodíků s teplotou varu okolo  $360^\circ\text{C}$

**Kyselina alginová** - získává se z hnědých řas, zejména druhů Laminaria a Fucus. Ty obsahují více než 30 % alginových kyselin ve formě vápenatých solí. Kyselina alginová je lineární kopolymer, složený z jednotek kyseliny  $\beta$ -D-manuronové a  $\alpha$ -L-guluronové, vázaných převážně glykosidickou vazbou (1,4). Uronové kyseliny jsou sloučeniny, které vzniknou oxidací koncové hydroxyskupiny monosacharidu, za současného zachování aldehydické skupiny. [34]



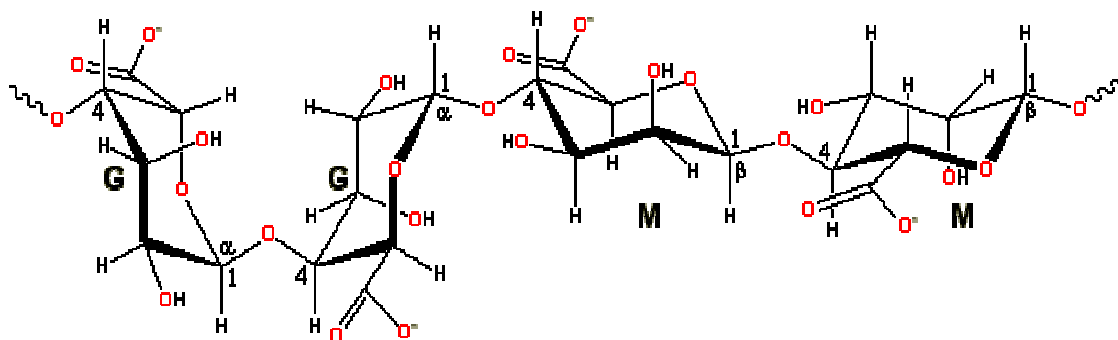
Obr. 20: Sodná sůl kyseliny polymanuronové (M) [33]



Obr. 21: Sodná sůl kyseliny polyguluronové (G) [33]

Kyselina alginová se z řas získává následujícím postupem. Nejprve se droga zbaví rozpustných polysacharidů a minerálních solí. Potom se kyselina extrahuje horkým roztokem sody, přičemž vzniká ve vodě rozpustný alginát sodný. Ve vodě nerozpustná kyselina alginová se vysráží z roztoku alginátu sodného pomocí zředěné kyseliny chlorovodíkové. [34]

Jednotlivé polymery se nevyskytují v alginátovém řetězci náhodně, ale jsou uspořádány do bloků (např. MMMMMM, GGGGGG a GMGMGM). Vlastnosti jednotlivých bloků a jejich schopnost tvořit inter- a intramolekulární vazby se značně liší. Hmotnostní poměry jednotlivých bloků závisí na druhu řas, ze kterých byl alginát vyroben. [22]

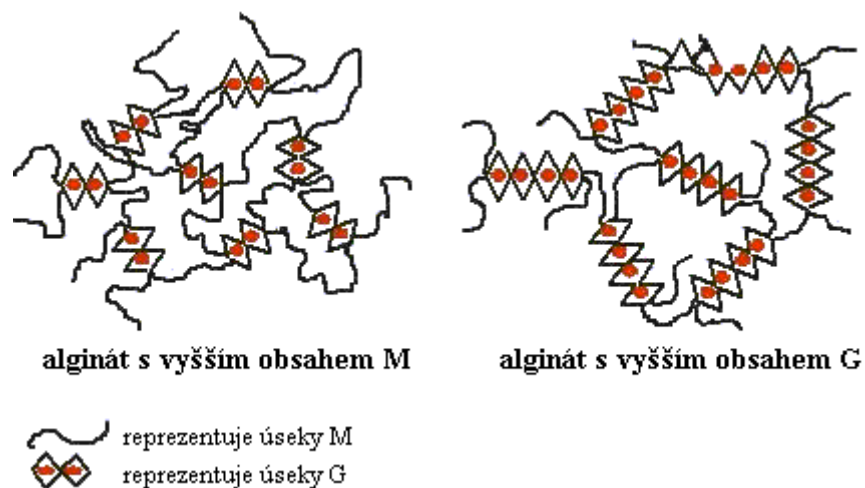


Obr. 22: Strukturální jednotka alginátu [22]

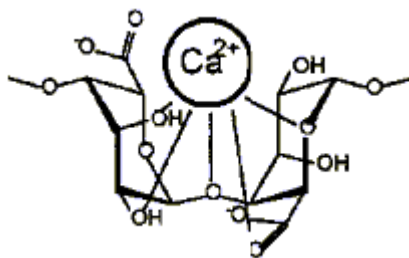
### Výrobní postup

Připravili jsme 100 ml 2% roztoku alginátu sodného a 10 ml tekutého parafínu obarveného barvivem Ceres Blau RR (0,5% roztok barviva). Pomocí homogenizátoru ULTRA-TURRAX (8000 ot/min) jsme vytvořili emulzi alginátu a parafínu. Tuto emulzi jsme pomocí mikropipety dávkovali do zpevňující lázně (1% roztok  $\text{CaCl}_2$ ).

Vytvoření gelu a zesítnění polymeru se docílí zejména výměnou sodíkových kationtů na guluronových skupinách za vápenaté kationty. Guluronové skupiny přitom vytvoří charakteristickou trojrozměrnou strukturu, která svým tvarem připomíná obal na vejce (egg – box structure). Pevnost vzniklého gelu tedy významně závisí na hmotnostním poměru guluronových bloků ve struktuře alginátu a na průměrném počtu G jednotek v blocích.

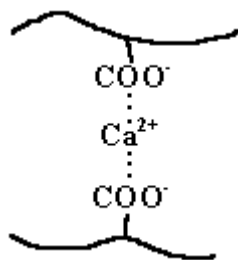


Obr. 23: Zesítnění alginátových řetězců propojením guluronových jednotek pomocí  $\text{Ca}^{2+}$  [43]



Obr. 24: Propojení guluronových jednotek pomocí  $\text{Ca}^{2+}$  [35]

Zesítnění alginátu probíhá v menší míře i na manuronových úsecích prostřednictvím iontové vazby.

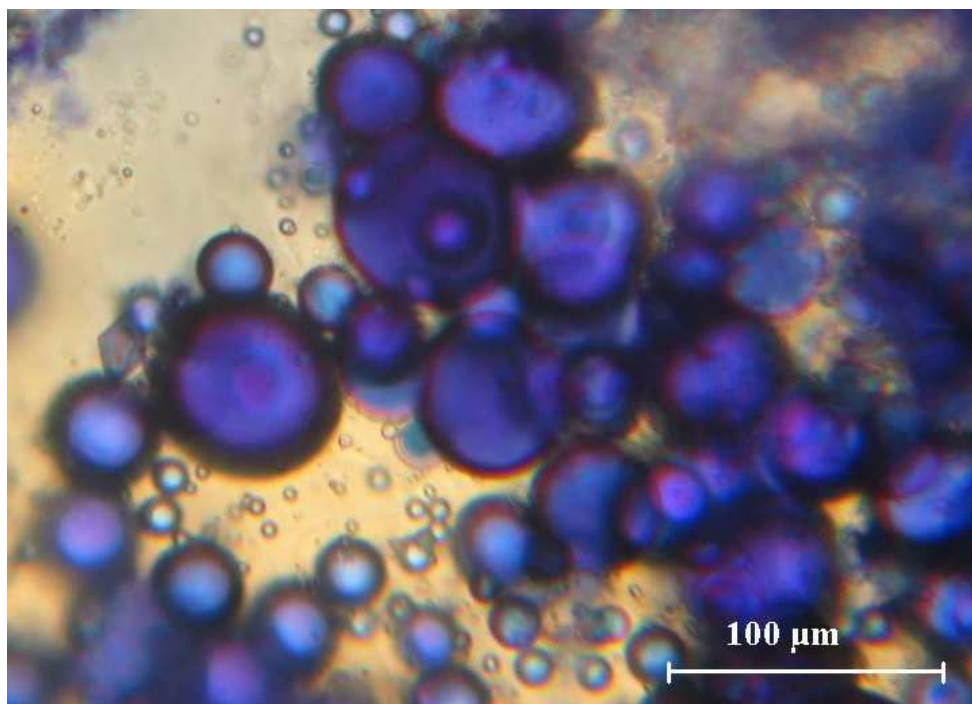


Obr. 25: Zesítnění řetězců alginátu iontovou vazbou.



Během zesíťování měly MICs tendenci koagulovat.

MICs vzniklé touto metodou byly relativně stálé a udržely si svůj tvar i po odpaření rozpouštědla. Nevýhodou této metody jsou poměrně velké rozměry vzniklých MICs (okolo 1 mm). To znemožňuje jejich použití pro textilní aplikace.



Obr. 26: Emulze 2% alginátu s olejem, zvětšeno 640x

### 3.2 Příprava chitosanových MICs

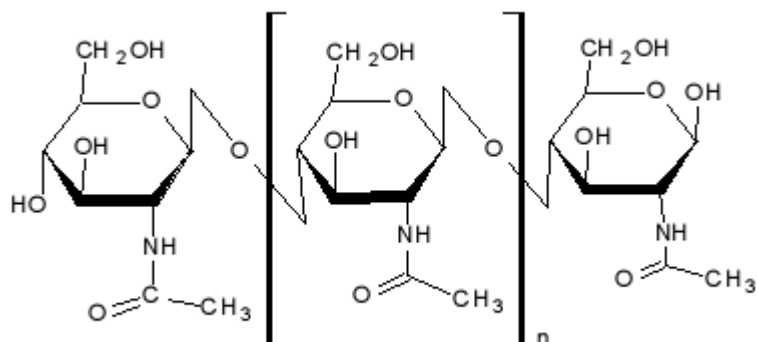
**Výrobní metoda** – příprava komplexní emulze [o / w] / o, zpevnění MICs prostřednictvím zesíťovacího činidla

**Použité chemikálie** – chitosan (firma Fluka), kyselina octová, tekutý parafín, 100% přírodní esenciální oleje Salus od firmy M & H Břeclav, glutaraldehyd - 25% vodný roztok ( 1, 5 – pentandial ), barvivo rozpustné v olejích – Ceres Blau RR

**Esenciální oleje** – nepolární vonné kapaliny obsahující výtažky z levandule, zeleného jablka, limety a santalového dřeva

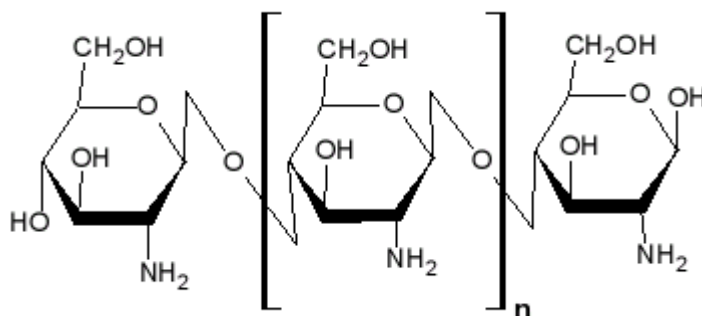
**Chitosan ( $\beta$ -1,4-poly-D-glucosamine)** – polymer, který vzniká zmýdelněním chitinu. Chitin ( $\beta$ -1,4-poly-N-acetyl-D-glucosamine) je přírodní polymer, který je obsažen ve schránkách mlžů, raků, krabů a jiných vodních živočichů. Jeho struktura je podobná celulóze, od níž se liší tím, že místo  $-OH$  skupiny má na uhlíku č. 2 acetylovanou  $-NH_2$  skupinu.

Výroba chitinu a chitosanu – schránky mořských živočichů (odpad z potravinářského průmyslu) se nejprve dekalcifikují v roztoku kyseliny chlorovodíkové, potom se v roztoku NaOH odstraní proteiny a nakonec se prostřednictvím kyseliny šťavelové a  $KMnO_4$  odstraní pigmenty. Takto vznikne chitin ve formě bílého prášku. [45], [46]



Obr. 27: Struktura chitinu [47]

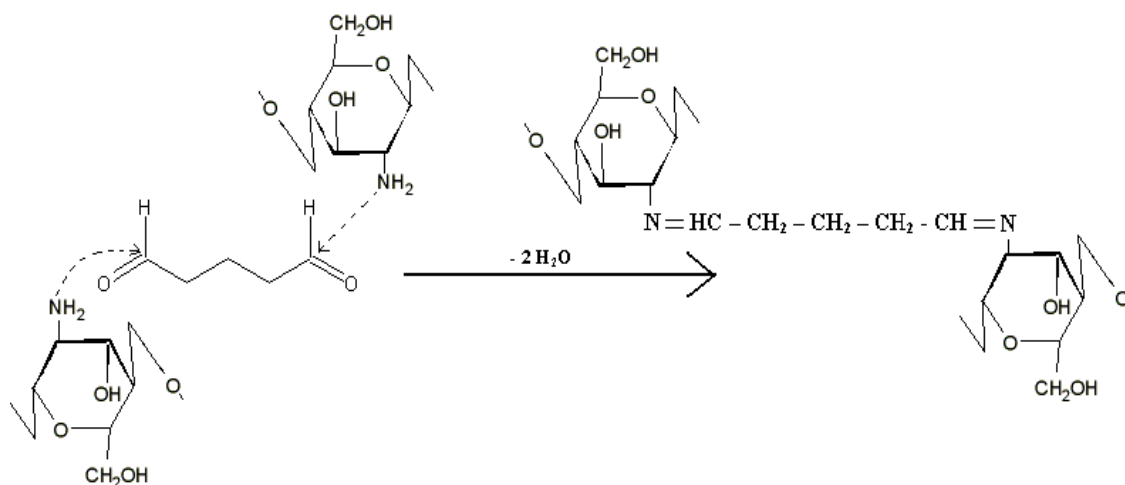
Pro přípravu chitosanu se chitin zpracovává ve 40 – 50% roztoku NaOH při 160°C po dobu několika hodin. Tím dojde k deacetylaci chitinu. Chitosan je ve vodě nerozpustný, rozpouští se však ve vodných roztocích organických kyselin (mravenčí, octová). [45]



Obr. 28: Struktura chitosanu [47]

### Výrobní postup

2 g chitosanu jsme rozpustili ve 100 ml 1% roztoku kyseliny octové ohřátého na teplotu 40°C. K tomuto roztoku jsme přidali 5 g vonného oleje obarveného barvivem Ceres Blau. Pomocí homogenizátoru ULTRA-TURRAX jsme vytvořili emulzi vodného roztoku chitosanu a oleje (o/w). Vzniklou emulzi jsme za stálého míchání (800 ot/min pomocí míchadla RZR 2051) postupně přidávali do 200 ml tekutého parafínu. Takto vznikla komplexní emulze [o/w]/o. K této emulzi jsme během třiceti minut postupně po kapkách za stálého míchání přidávali zesítující prostředek (glutaraldehyd). Celkové množství glutaraldehydu bylo 0,5 ml.



Obr. 29: Zesíťení chitosanu glutaraldehydem

Při reakci glutaraldehydu s chitosanem vzniká stabilní iminová vazba.

Přípravu jsme nejprve zkoušeli v malých množstvích ve zkumavkách, s různými koncentracemi chitosanu a s různým hmotnostním poměrem aktivní látky. V těchto malých množstvích jsme nemohli použít žádné míchadlo, proto jsme zkumavky s komplexní emulzí pouze ručně protřepávaly. Čím menší byla intenzita míchání, tím více vzniklé MICs koagulovaly. Na obrázku č. 31 můžeme vidět takovou částici, která vznikla spojením několika menších MICs. Z fotografie je vidět, že koaguláty mají rozměry i přes 1 mm, což znemožňuje jejich aplikace na textilie.

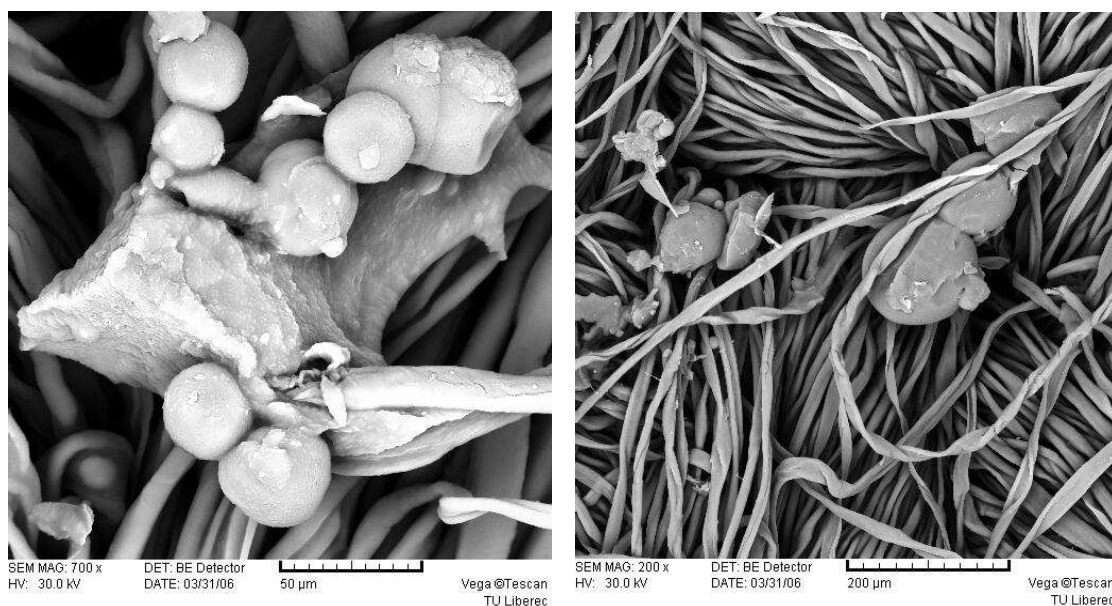


Obr.30: Emulze 2% roztoku chitosanu a tekutého parafínu v poměru 5:1



Obr.31: Částice vzniklá koagulací několika desítek MICs

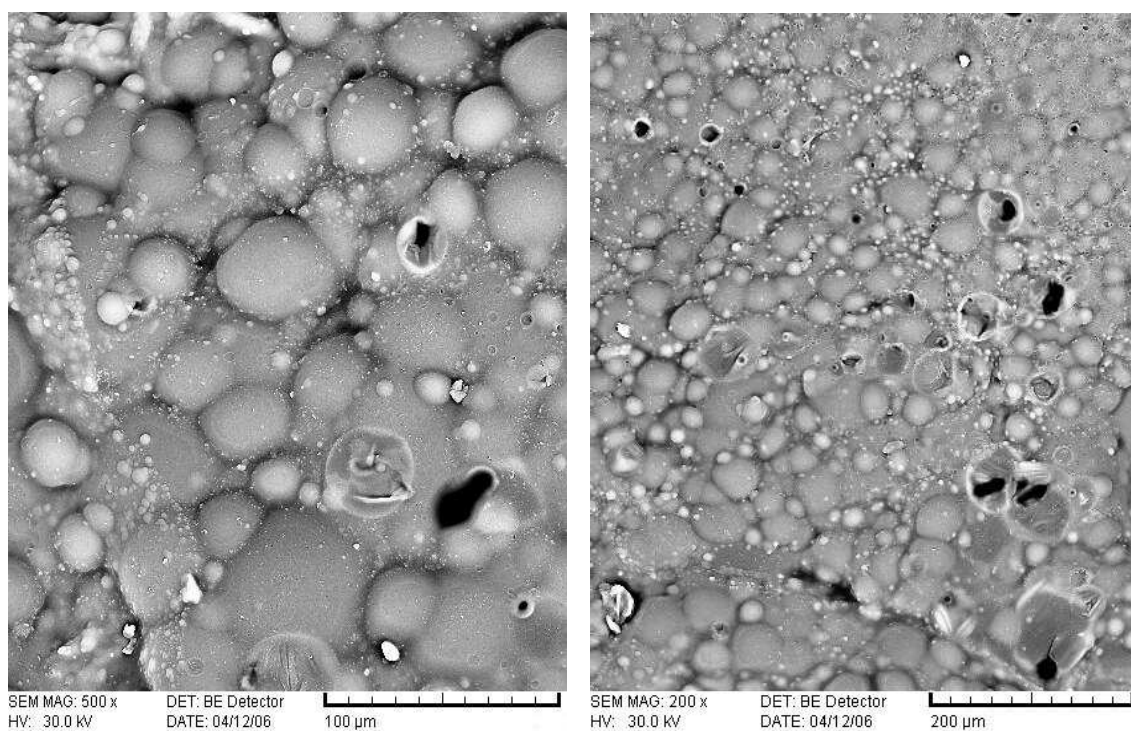
Chitosanové mikrokapsule připravené ve zkumavce jsme poté aplikovali na bavlněnou textilii.



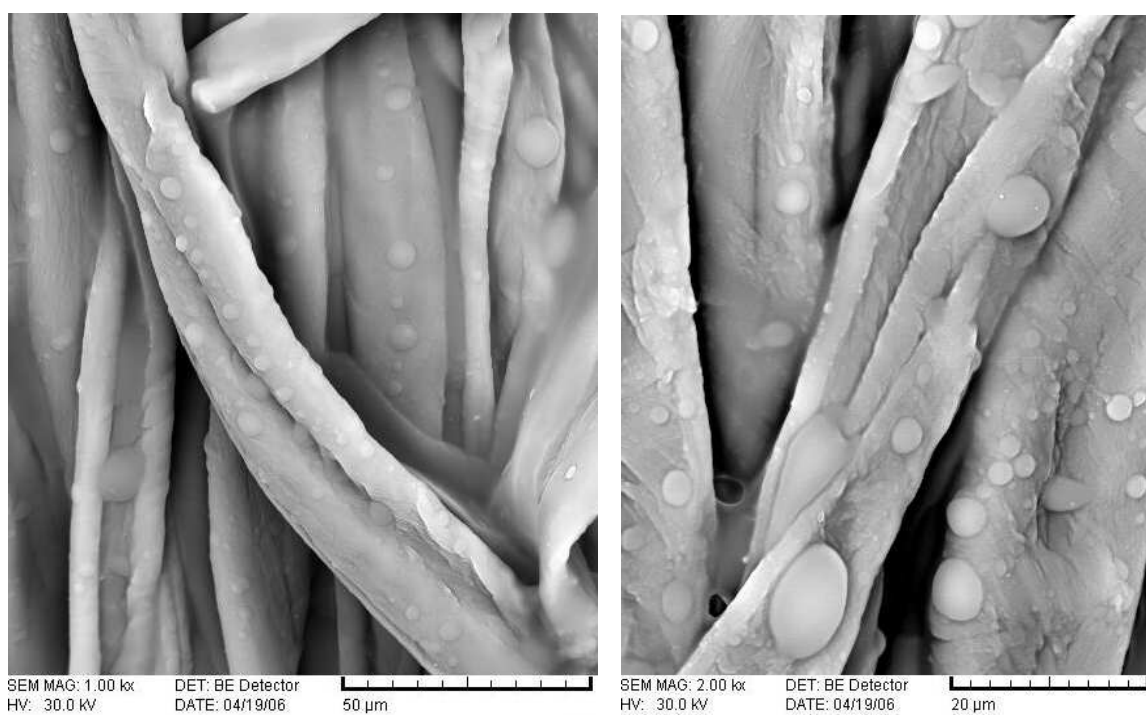
Obr. 32: Chitosanové MICs připravené ve zkumavce nanesené na bavlněnou textilii

Prostřednictvím zkumavkových pokusů jsme zvolili koncentraci chitosanu (2%), při které měla vzniklá emulze i MICs nejlepší vlastnosti. Hodnotili jsme hlavně velikost kapek vonného oleje ve vzniklé emulzi, dále potom tendenci MICs koagulovat po přidání zesít'ovadla. Poměr aktivní látky (vonného oleje) a roztoku chitosanu jsme zvolili poměrně malý – asi 1 : 20, objem emulzního média (tekutého parafínu) co největší, aby se co nejvíce zamezilo koagulaci částic.

I přes neustálé míchání a poměrně velký objem emulzního média se po přidání glutaraldehydu začaly vznikající MICs spojovat. Docházelo také ke ztrátám aktivní látky, která se uvolňovala do emulzního média. Po zesítnění jsme odstranili emulzní médium a MICs propláchli vodou. Část jsme nechali vysušit na filtračním papíru při pokojové teplotě, část jsme šablonovým tiskem nanесли na bavlněnou textilii a nechali usušit při 40°C. Na fotografii filtračního papíru je dobře vidět, že jedna mikrokapsule vznikla koagulací mnoha desítek menších MICs o velikostech v rozmezí 5 – 60 μm. Dobře jsou také vidět prasklé MICs, ať už následkem sušení a manipulace nebo vakua a působením elektronů při REM.



Obr. 33: Chitosanové MICs zasušené na filtračním papíře



Obr. 34: Chitosanové MICs aplikované na textílii tiskem plochou šablonou



### 3.3 Příprava MICs komplexní koacervací

**Výrobní metoda** – komplexní koacervace úpravou pH, zpevnění MICs zesíťením

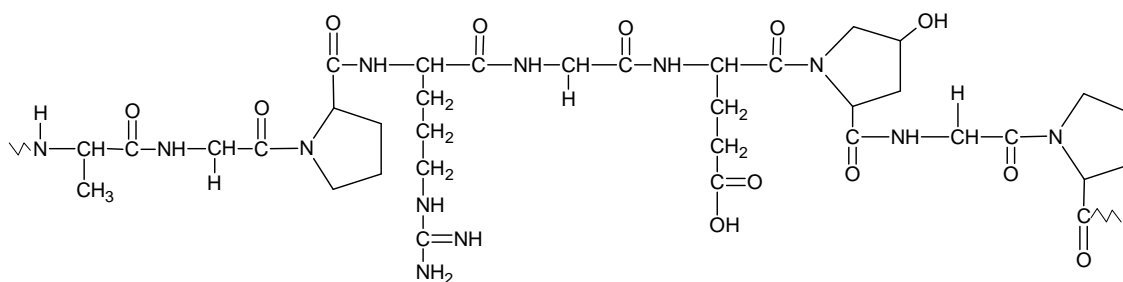
**Použité chemikálie** – želatina typu A, arabská guma, kyselina octová, kyselina chlorovodíková, glutaraldehyd – 25% vodný roztok, 100% přírodní esenciální oleje Salus od firmy M & H Břeclav, barvivo rozpustné v olejích – Ceres Blau RR, polyvinylalkohol (PVAI), polyuretanové pojidlo – Lurapret TX BC2 od firmy BASF, Syntapon ABA

**Želatina typu A** – získává se kyselou hydrolýzou a tepelnou denaturací kolagenu, který je obsažen ve vepřových kůžích. Po chemické stránce je to bílkovina, která se skládá z 18 druhů aminokyselin, přičemž s výjimkou tryptofanu obsahuje veškeré esenciální aminokyseliny. [22], [48]

Tab. č. 2 – Obsah aminokyselin v želatině, hvězdičkou jsou označeny esenciální aminokyseliny [48]

Aminokyseliny	g aminokyseliny ve 100 g želatiny
Glycin	22,3
Prolin	13,6
Hydroxyprolin	11,4
Kyselina glutamová	9,6
Alanin	9,1
Arginin*	7,7
Kyselina aspariková	5,7
Lysin*	3,5
Serin	3,5
Leucin*	2,8
Valin*	2,4
Fenylalanin*	2,2
Threonin*	1,9
Isoleucin*	1,2
Histidin*	0,9
Hydroxylisin	0,9
Methionin*	0,8
Tyrosin	0,5

Želatina obsahuje nejvíce glycinu, prolinu a 4-hydroxyprolinu.



Obr.35: Charakteristická struktura želatiny (-Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-)

**Arabská guma** – je pryskyřice získávaná z určitých druhů akácií (*Acacia senegal* a *Acacia seyal*), která na vzduchu tuhne. Je tvořena směsí sacharidů a glykoproteinů. Její hlavní součástí je kyselina arabinová, což je rozvětvený polysacharid složený z L-arabinosy, L-ramnosy, D-galaktosy a parciálně methylované kyseliny glukuronové v poměru 3 : 1 : 3 : 1. Dále obsahuje arabská guma okolo 2% aminokyselin, především hydroxyprolin. [22],[28]

**Polyvinylalkohol** – pojidlo tvořící tenký transparentní film, používá se pro upevnění pevných částic na substrát.

**Lurapret TX BC2** – samozesíťující vodná alifatická polyuretanová disperze (35%), tvoří bezbarvý, přilnavý, transparentní film.

**Komplexní koacervace** – koacervace způsobená interakcí dvou opačně nabitých koloidů. Touto interakcí se náboje neutralizují. V případě, že jsou koloidy amfoterní, docílíme opačného náboje úpravou pH. Arabská guma je ve vodném roztoku záporně nabitá, jestliže je pH větší než 2,2. Záporný náboj se vyskytuje na karboxylových skupinách  $\text{COO}^-$ . Želatina typu A má izoelektrický bod přibližně 8. Jestliže je tedy hodnota pH menší než 8, chová se želatina jako zásada (váže  $\text{H}^+$ , nabíjí se kladně). Kladný náboj je na skupinách  $\text{NH}_3^+$ . Ideální pH pro komplexní koacervaci těchto dvou koloidů má hodnotu okolo 4,5.

Proces koacervace musí probíhat při teplotě vyšší, než je tvorba gelu (tedy okolo  $40^\circ\text{C}$ ), protože ke koacervaci dojde pouze v případě, že oba koloidy jsou v kapalně fázi. Koacervát se ukládá na povrchu olejových kapek. Směs se potom vychladí, čímž dojde ke gelaci koacervátu. Glutaraldehyd se uplatňuje při zpevňování vzniklých MICs, například reakcí s aminoskupinami lysinu obsaženém v želatině. [22], [7]



### **Výrobní postup:**

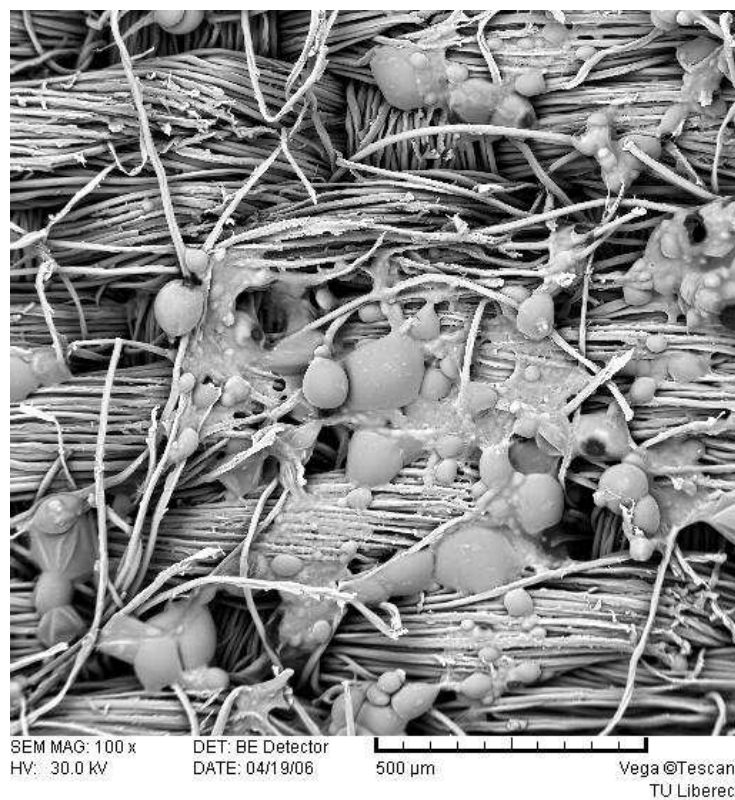
Nejprve jsme se MICs pokusili připravit podle patentu U.S. 3 578 482. Patent byl registrován 11. května 1971 a jeho autory byli J. G. Whitaker a V. A. Crainich. Název patentu je nánosování kapsulí citlivých na tlak, obsahujících vonné látky. [7]

Příprava MICs je zde popsána následovně:

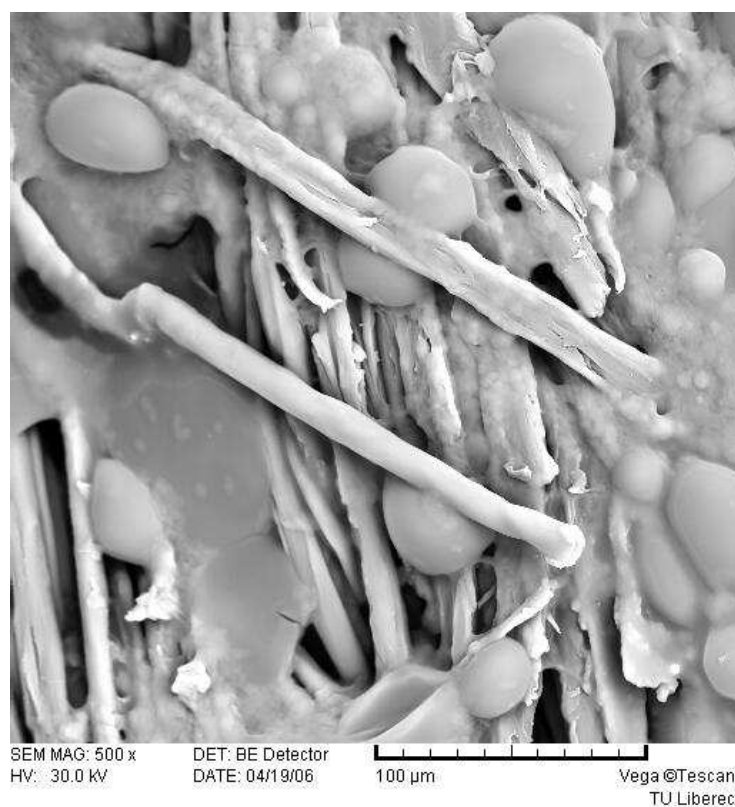
Pomocí mixéru Waring Blendor byla při teplotě 35 – 40°C připravena emulze, která se skládala z 90 gramů 11% vodného roztoku želatiny o pH přibližně 4,75, 100 gramů vody a 120 ml vonného oleje. Tato emulze byla pomalu přidána k 90 gramům 11% vodného roztoku arabské gumy o pH přibližně 4,75 a 100 gramům vody. 200 gramů vody bylo přidáno pro konečné zředění. Výsledná směs byla pomalu ochlazená na 10°C. Pro konečné zpevnění schránek kapsulí bylo přidáno 5 ml glutaraldehydu.

Pro přípravu MICs tímto způsobem jsme použili poloviční objemy všech látek, místo mixéru Waring Blendor jsme použili míchadlo RZR 2051 control od firmy Heidolph (1 200 ot / min) a místo 60 ml vonného oleje jsme použili směs tvořenou 5g vonného oleje a 55 g tekutého parafínu. Hodnotu pH jsme upravovali 10% roztokem kyseliny octové.

Vzniklá suspenze byla značně viskózní. Nedošlo zde k usazení vzniklých MICs a bylo vidět, že nebyl obalen veškerý olej a došlo tedy ke ztrátám aktivní látky. Na textilií jsme ji nanесли pomocí fuláru (obr. 36 a 37). Na obrázcích jsou vidět částice o velikostech okolo 50  $\mu\text{m}$ .



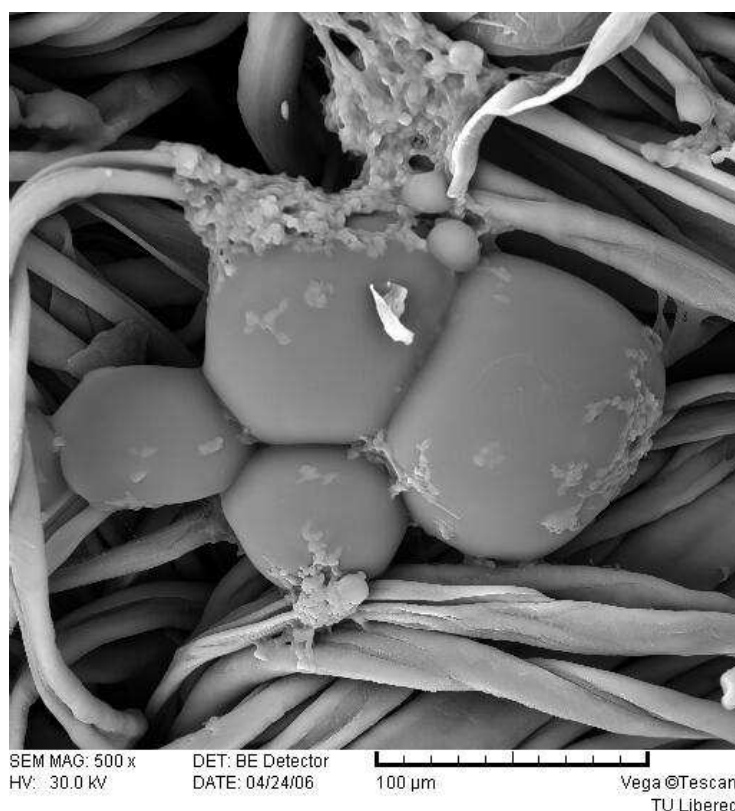
Obr. 36: MICs vyrobené komplexní koacervací nanesené na textilii na fuláru (zv. 100x).



Obr. 37: MICs vyrobené komplexní koacervací nanesené na textilii na fuláru (zv. 500x).

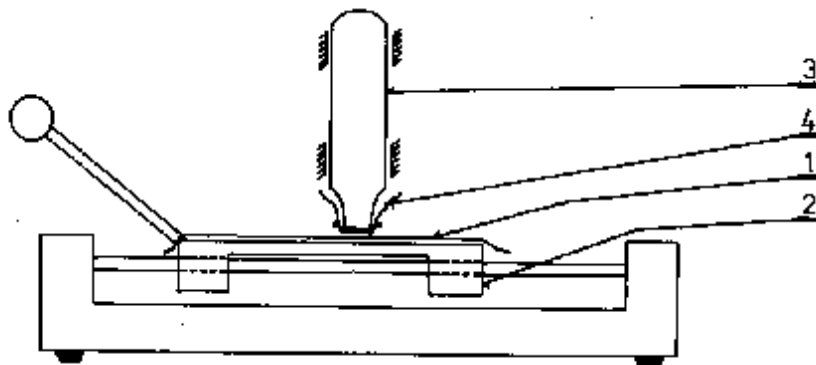
Připravenou suspenzi MICs jsme dále smíchali s pojidlem (5% vodný roztok PVAI) v poměru 1:1, nanесли na textilii na fuláru, nechali zasušit při 40°C a provedli zkoušky stálosti v praní a otěru.

Zkouška stálosti v praní – vzorek textilie (100cm<sup>2</sup>) jsme prali po dobu 20 minut v 300 ml lázni o teplotě 50°C, obsahující Syntapon ABA v koncentraci 2 g/l. MICs se praním porušili jen minimálně a jejich koncentrace na textilii zůstala téměř stejná.



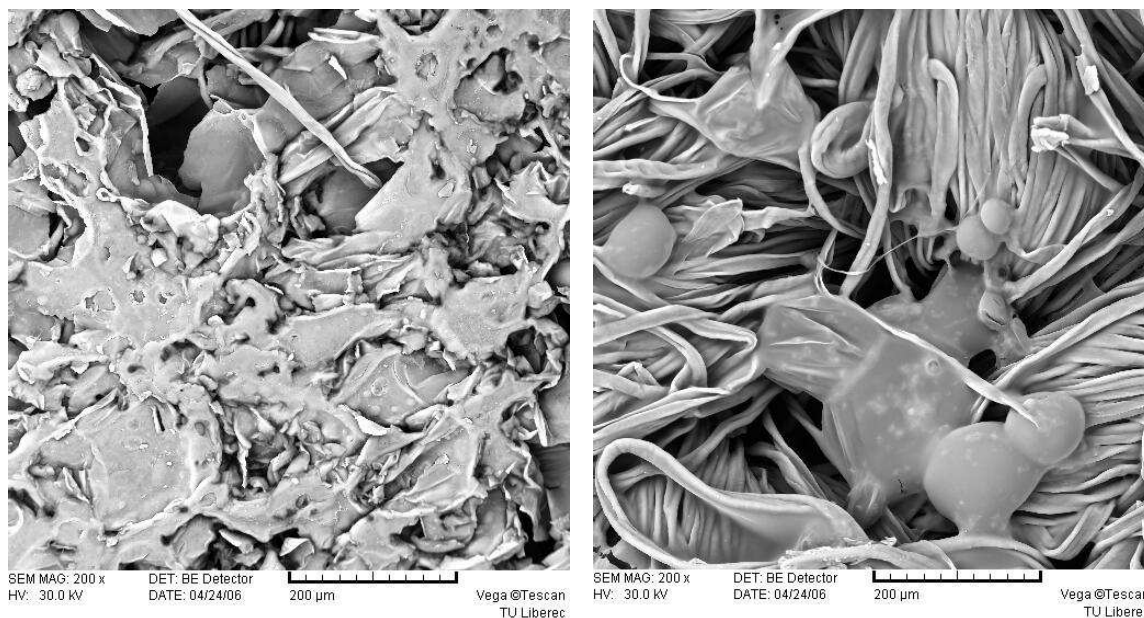
Obr. 38: Textilie s MICs po zkoušce stálosti praním

Zkoušku stálostí v otěru jsme prováděli pomocí přístroje znázorněném na obrázku .



Obr. 39: Přístroj na měření stálostí v otěru. [49]

Zkoušený vzorek (1) jsme upnuli na pohyblivý stolek (2). Palec je zatížen hmotností 1 kg. Stolkem s upnutým vzorkem jsme posouvali pod palcem dvacetkrát tam a zpátky. Na fotografiích takto zkoušených vzorků je vidět, že došlo ke značné destrukci mikrokapsulí, což se také projevilo větší intenzitou uvolňované vůně. Nicméně i tuto poměrně drastickou zkoušku část MICs umístěných hlouběji v textilií přestála bez poškození.



Obr. 40: Vzorek textilie s MICs po zkoušce stálostí v otěru.

Při dalším pokusu o výrobu MICs komplexní koacervací želatiny a arabské gumy jsme se rozhodli použít menší koncentrace obalových polymerů. Vycházeli jsme z výrobního postupu popsaném v článku *Structural Analysis of Microparticles by Confocal Laser Scanning Microscopy*. *AAPS PharmSciTech*. 2000; 1(3): article 17. Autoři článku jsou Lamprecht A, Schäfer U, Lehr CM [50]

V tomto článku je uveden návod na výrobu MICs komplexní koacervací, který zní:

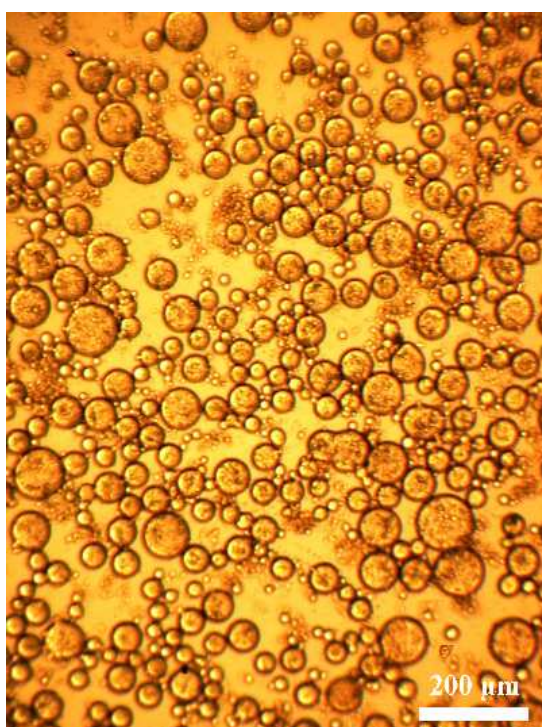
Želatina (2,5g) byla rozpuštěna ve 100 ml vody při 50°C. Poté bylo v roztoku želatiny emulgováno 5 g olejové fáze za použití mixéru ULTRA-TURRAX T 25 (8000 ot/min). Emulze byla přidána do kádinky obsahující vodný roztok arabské gumy (2,5%). Poté byla přidána voda (400 ml) a pH bylo sníženo 1M HCl na 4,0 a systém byl ochlazen na 4°C. Po usazení mikročástic byly částice scezeny a zpevněny přidáním 2 x 150 ml etanolu. Na závěr byly částice filtrovány a usušeny přes noc při pokojové teplotě.

Zpevnění MICs etanolem nemělo příliš dobré výsledky. Pevnost vzniklých MICs byla malá a vonný olej z nich unikal do vody. Proto jsme místo toho použili zpevnění glutaraldehydem, který jsme přidávali po kapkách do vychlazené suspenze. Celkové množství glutaraldehydu činilo 1 ml.

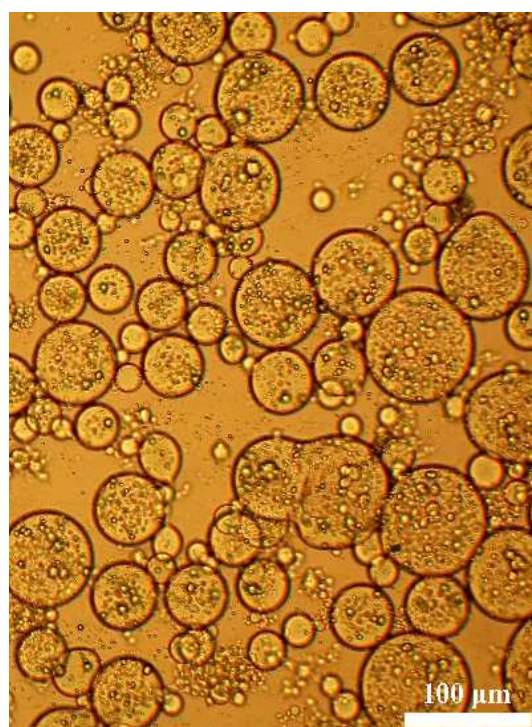
Příprava těchto MICs byla poměrně snadná. MICs vzniklé interakcí želatiny a arabské gumy na povrchu olejových kapek se během několika minut usadily na dně nádoby. Zbylý roztok byl čirý a neobsahoval stopy modrého barviva, což svědčí o tom, že veškerý vonný olej byl enkapsulován. Vzniklé MICs jsme ponechali ve vodném prostředí. Na fotografiích lze poznat, že vyrobené částice měly polynukleární morfologii.

Přípravu MICs jsme prováděli dvakrát stejným způsobem. S obarveným a neobarveným vonným olejem. Na fotografiích ze světelného mikroskopu je vidět, že se vzniklé suspenze od sebe liší. A to jednak velikostí – průměrná velikost MICs obsahující obarvený olej je asi 30 µm, kdežto velikost MICs obsahující neobarvený olej se pohybuje okolo 50 µm. Také míra koagulace jednotlivých částic je jiná. Zatímco neobarvené MICs jsou poměrně separované, obarvené MICs tvoří velké shluky o několika desítkách částic. Z toho je vidět, že příprava MICs je velice citlivá na sebemenší změny při výrobě, ať už se to týká intenzity míchání, rychlosti přidávání zesíťovačů a jiných parametrů.

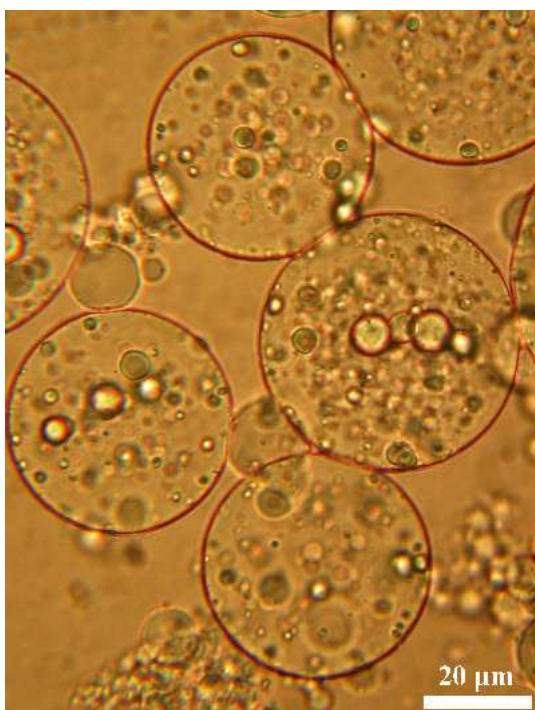




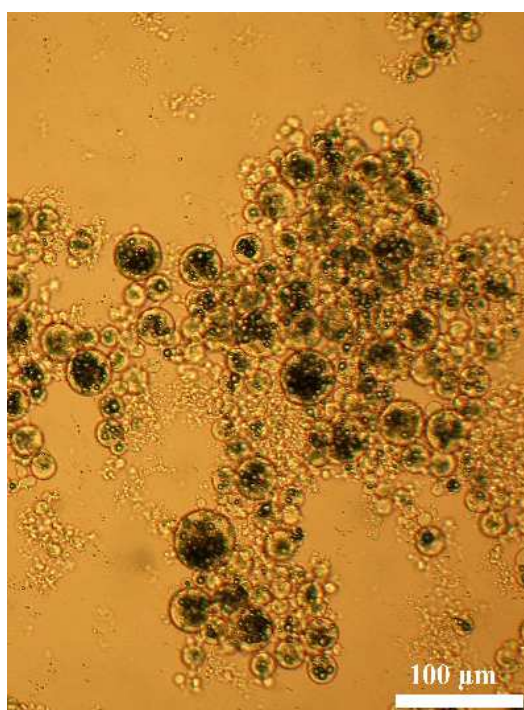
Obr. 41: Neobarvené MICs (zv. 365x)



Obr. 42: Neobarvené MICs (zv. 912x)

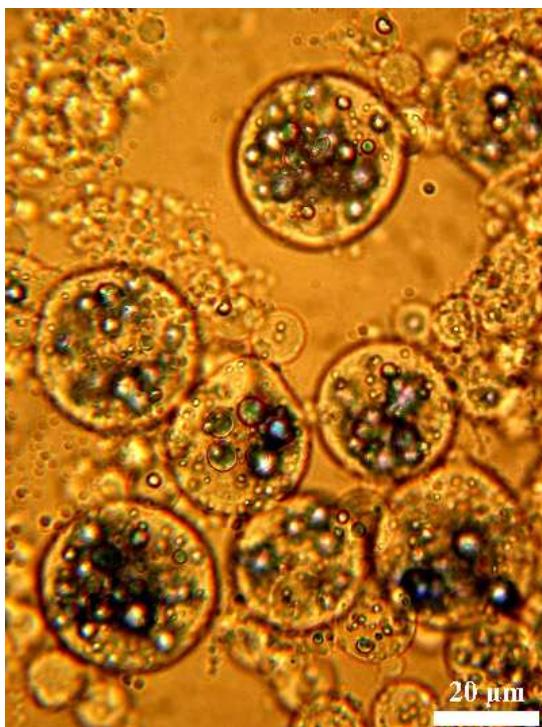


Obr. 43: Neobarvené MICs (zv. 3 648x)

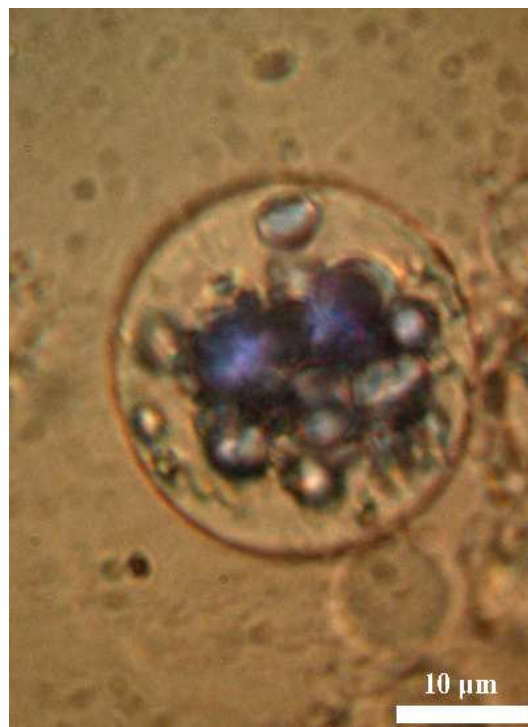


Obr. 44: Obarvené MICs (zv. 912x)



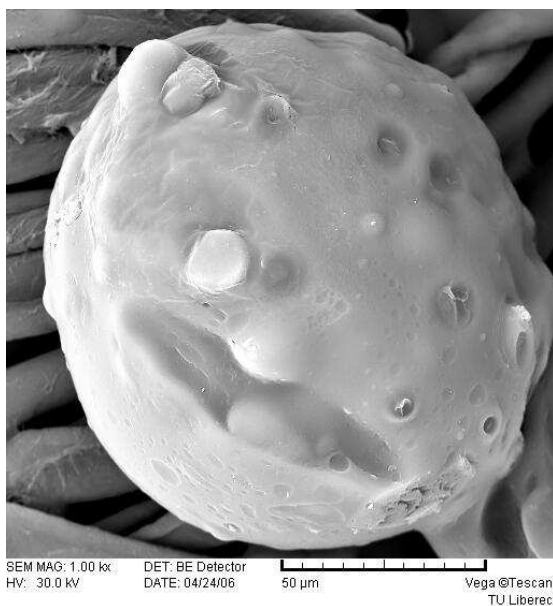


Obr. 45: Obarvené MICs (zv. 3 648x)



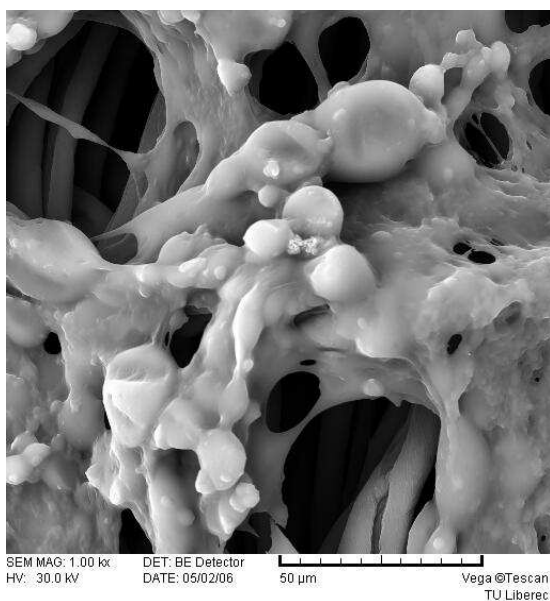
Obr. 46: Obarvené MICs (zv. 9 120x)

Připravené MICs jsme nanесли na textilii na fuláru a nechaly zasušit při teplotě 30°C. Vůně se z textilie uvolňovala především při otěru textilie.

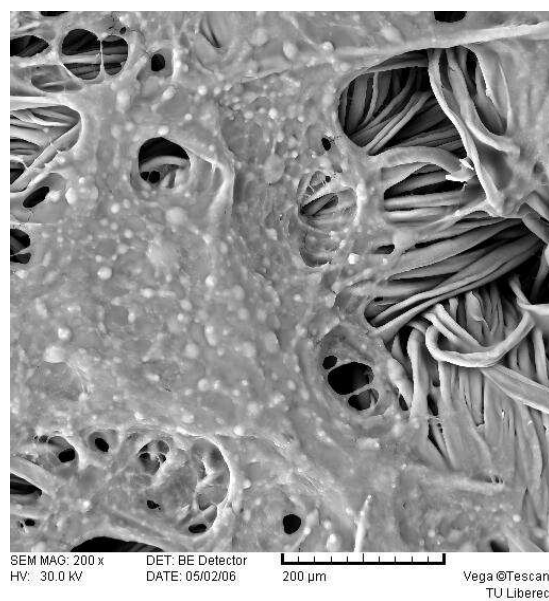


Obr. 47: MICs připravené komplexní koacervací nanesené na textilii.

Připravenou suspenzi s MICs jsme dále smíchali s polyuretanovým pojidlem v poměru 1:1, nanесли na textilii na fuláru, fixovali dvě minuty při teplotě 130°C a jednu minutu při teplotě 160°C. S takto upraveným vzorkem jsme provedly zkoušku stálosti v praní. (Synatapon ABA, 2 g/l, 50°C, 15 a 30 minut). MICs se na textilii vyskytovaly ve hmotě pojidla. Jejich koncentrace se s delším časem praní prakticky neměnila. Vůně byla méně intenzivní, než před praním, ale i po praní se z textilie uvolňovala.



Obr. 48: Textilie praná 15 minut



Obr. 49: Textilie praná 30 minut



## 4 Diskuze

### 4.1 Alginátové MICs

Přípravu alginátových mikrokapsulí extruzí a zesítním v roztoku chloridu vápenatého jsme vyzkoušeli spíše jako demonstrační příklad. Díky velkým rozměrům kapsulí jsme mohli sledovat jejich vznik pouhým okem. K tomu, abychom tímto způsobem vytvořili mikrokapsule o menších rozměrech by bylo potřeba zařízení, které by viskózní roztok alginátu sodného dokázalo jemně rozprášit. Takové zařízení jsme ovšem neměli k dispozici. Kvůli velkým rozměrům částic jsme je ani neaplikovali na textilií a nesledovali jejich stálosti.

Otázkou ovšem je, zda je tento způsob přípravy mikrokapsulí vhodný pro textilní aplikace. Tedy konkrétně zda zpevněním polymeru v chloridu vápenatém získáme částice s dostatečně pevnou schránkou. Námi vytvořené částice si sice i po vysušení zachovaly svůj kulovitý tvar, ale byly poměrně měkké na to, aby vydržely například tlak válců na fuláru apod.

Přestože alginát sodný se při finálních úpravách textilií využívá ve velké míře (zejména jako záhustka v textilním tisku), pro výrobu mikrokapsulí se používají spíše jiné polymery. Patenty, v kterých se mikrokapsule vyrábí tímto způsobem jsou v drtivé většině zaměřeny na produkty, které mají uplatnění v oblasti lékařství a farmacie. Týkají se především mikroenkapsulace buněk, bílkovin a léků určených pro pozvolné uvolňování v organismu. V těchto uplatněních se využívá biokompatibility alginátu. Rozměry takto využívaných částic se potom běžně pohybují okolo 500  $\mu\text{m}$ .

Částice tvořené alginátem určené pro textilní aplikace, by se zřejmě musely připravovat jinými technologiemi. A to například komplexní koacervací želatiny a alginátu nebo chitosanu a alginátu zesítněné glutaraldehydem. Tím by se zvýšila pevnost a zmenšila velikost částic.

## 4.2 Chitosanové MICs

Chitosanové mikrokapsule jsme se pokusili vytvořit metodou zesítní suspenze. Metoda měla vést ke vzniku separovaných chitosanových mikrokapsulí v hydrofobním médiu. Vzhledem k tomu, že jsme se při výrobě mikrokapsulí snažili vyhnout těkavým organickým rozpouštědlům, použili jsme jako emulzní médium tekutý parafín. Aktivní látkou byl vonný olej.

Výroba mikrokapsulí touto metodou s sebou přinesla hned několik problémů. Největším problémem byla bezesporu koagulace vzniklých částic po přidání glutaraldehydu. Aby bylo vůbec možné vytvořené MICs na textilií nanést museli jsme odlít tekutý parafín a propláchnout mikrokapsule vodou. Tím vznikly kulovité agregáty několika desítek mikrokapsulí o rozměrech v rozmezí 5 - 60  $\mu\text{m}$ .

Koagulace částic mohla být způsobena následujícími faktory:

- příliš rychlé přidávání glutaraldehydu – v některých patentech se glutaraldehyd do emulze přidává v průběhu až tří hodin za stálého míchání (3000 ot/min), postupem času se rychlost míchání snižuje, přičemž se vzniklá směs míchá ještě hodinu po posledním přidání glutaraldehydu
- koagulaci lze také zabránit přidáním vhodného dispergačního prostředku, v mnoha patentech je tímto prostředkem neionogenní detergent Span 80
- v některých patentech se také jako emulzní médium používají jiné látky jako například světlicový nebo arašídový olej
- dalším aspektem, který mohl hrát roli při koagulaci částic je teplota směsi před přidáním zesíťovadla, v některých návodech se glutaraldehyd přidává do směsi vychlazené na teplotu okolo 5°C

Dalším problém při přípravě těchto částic byly ztráty aktivní látky (vonného oleje), která unikala do emulzního prostředí. Tyto ztráty mohly být způsobeny nevhodnou intenzitou míchání nebo malým množstvím přidaného zesíťovadla.

S připravenou směsí se poměrně těžko pracovalo, proto jsme neprováděli pokusy s pojídky – tedy zkoušky stálosti praní a v otěru. Přepokládáme však, že vzhledem k malé velikosti částic a stabilním iminovým vazbám, které vznikají při zesíťování, jsou takto připravené částice velmi pevné. Intenzita vůně uvolňované z upravené textilie byla poměrně malá, což bylo zřejmě způsobeno jednak celkově malým množstvím použité aktivní látky a jednak jejími ztrátami během přípravy.

Rozměry připravených MICs před jejich koagulací (do 60  $\mu\text{m}$ ) byly pro využití ve finálních úpravách textilií ideální.

#### 4.3 MICs připravené komplexní koacervací

Pro komplexní koacervaci jsme použili želatinu a arabskou gumu. Metoda měla vést ke vzniku vodné suspenze s mikrokapsulemi usazenými na dně nádoby.

V prvním pokusu, kdy jsme postupovaly přibližně podle patentu U.S. 3 578 482, se tento cíl příliš nevydařil. Vznikla jedna fáze, která byla tvořená viskózní hmotou. Během času se začala z této hmoty oddělovat aktivní látka. Tyto problémy byly zřejmě způsobeny příliš velkou koncentrací jednotlivých polymerů a také nevhodným složením aktivního jádra.

V patentu se pracovalo s velkým objemem aktivní látky. Protože vonné oleje jsou poměrně drahé (asi 60 Kč / 10 ml), zředili jsme je tekutým parafínem v poměru 1 : 12. Tyto dva oleje, přestože jsou obě nepolárními látkami, by bez promíchání vytvořily dvě zcela oddělené fáze. Přestože jsme je před použitím řádně rozmíchali pomocí mixéru ULTRA-TURRAX, nevytvořily z mikroskopického hlediska jednolitou fázi. To mohlo vést ke komplikaci při koacervaci.

Nicméně i přesto, že výsledný produkt neměl požadovaný vzhled, bylo na textiliích částice vidět. Takto připravené částice zůstaly neporušené nejen po absolvování REM, ale také po sušení při 40°C a praní při 50°C po dobu 20 minut v lázni obsahující Syntapon ABA v koncentraci 2 g/l. Při zkoušce stálosti v otěru se většina částic porušila, což je záměr této úpravy. Při porušení MICs otěrem se vůně z textilie uvolňovala daleko výrazněji. To je důkazem toho, že částice, které jsou vidět na fotografiích z REM skutečně obsahují vonné oleje.

Velikost takto připravených částic se pohybovala okolo 50  $\mu\text{m}$ , což je vhodná velikost pro tento účel použití.

Při dalším pokusu o vytvoření částic komplexní koacervací jsme zvolili menší koncentrace obalových polymerů a jako aktivní látku jsme použili pouze 100% esenciální oleje. Mikrokapsule se tímto způsobem připravovaly velice snadno. Nedocházelo ke vzniku velkých koagulátů ani ke ztrátám vonných olejů. Voda použitá pro zředění roztoku polymerů se po usazení částic dala snadno odlít beze ztrát těchto částic. Kromě toho nebylo ve vodě přítomno žádné množství aktivní látky, což jsme poznali podle chybějícího modrého zabarvení.

Omylu jsme se zřejmě dopustili až při nanášení suspenze na textilií. Tuto operaci jsme provedli prakticky hned po ukončení přípravy. Vzhledem k tomu, že vytvoření dostatečného množství iminových vazeb při zesíťování glutaraldehydem trvá i několik hodin, nebyly vzniklé částice ještě dostatečně pevné, aby vydržely zasušení a REM. Proto bylo na fotkách z REM vidět jen malý počet částic převážně větších rozměrů (při srovnání s fotografiemi suspenze z optického mikroskopu). Zbylé částice sušením ztratily svůj tvar a vytvořily na textilií povlak

Vzorky s mikrokapsulemi a pojidlem pro zkoušení stálostí v praní jsme připravovali s větším časovým odstupem. Částice vydržely nejen vysokou fixační teplotu pojidla (160°C), ale i praní při 50°C po dobu 15 a 30 minut v lázni obsahující Syntapon ABA v koncentraci 2 g/l. Koncentrace částic na textilií byla prakticky stejná bez ohledu na dobu praní. Mikrokapsule se na textilií vyskytovaly ve hmotě pojidla.

## 5 Závěr

Cíle této diplomové práce byly následující – připravit různé druhy mikrokapsulí a aplikovat je na textilní substrát, vyhodnotit jejich kvalitu, porovnat, jak se liší mikrokapsule vyrobené jednotlivými metodami a zvolit nejvhodnější metodu pro mikroenkapsulaci vonných olejů. Všechny tyto cíle se podařilo splnit.

Existují desítky způsobů jak vyrobit částice obsahující aktivní látku v mikronových rozměrech. Metody se obecně dělí na chemické, fyzikálně – chemické a mechanické. V této práci jsme se zaměřili zejména na fyzikálně – chemické metody přípravy MICs, a to ze dvou důvodů. V první řadě jsme se snažili vyhnout nepříjemné a zdraví škodlivé práci s organickými rozpouštědly, které se často používají v chemických způsobech výroby. Druhým důvodem bylo obtížné napodobení mechanických způsobů přípravy s dostupnými nástroji a vybavením laboratoře. Například k přípravě částic fluidním způsobem, by bylo zapotřebí laboratorní fluidní zařízení (firmy Vector Corporation, Glatt), které jsme ovšem k dispozici neměli. Nemohli jsme se tedy zabývat studiem mechanických příprav MICs, přestože právě tyto způsoby jsou pro textilní využití nejrozšířenější.

V práci jsme se zaměřili na přípravu MICs extruzí alginátu do zesíťovací lázně, emulzním zesíťením chitosanu a komplexní koacervací želatiny a arabské gumy. Nejlépe se připravovaly MICs poslední jmenovanou metodou, a to zejména proto, že příliš nekoagulovaly, veškerá aktivní látka byla zapouzdřena, částice měly vhodné rozměry pro využití v textilních aplikacích, vydržely vysoké teploty při fixaci polyuretanového pojidla a i praní přestály téměř bez poškození. Výhodou této metody ve srovnání s přípravou chitosanových MICs je bezesporu i vodné prostředí, ve kterém proces probíhá a cena použitých polymerů, která je ve srovnání s chitosanem výrazně nižší.

Příprava mikrokapsulí koacervací byla poměrně časově a organizačně náročná. Použité roztoky polymerů musely být upraveny na přesnou hodnotu pH, po celou dobu procesu musela být kontrolována teplota systému (ohřev i chlazení) a intenzita míchání. Přidávání chemikálií i rozpouštědla muselo probíhat pomalu, postupně a za stálého míchání. Proto jsme tuto přípravu neprovedli mnohokrát a nevyzkoušeli ji při různě obměněných podmínkách (koncentrace polymerů, množství rozpouštědla, různá intenzita míchání, úprava pH před nebo po smíchání roztoků polymerů, úprava pH až po ochlazení směsi...). Všechny tyto faktory by zřejmě ovlivnily vlastnosti vyrobených MICs a můžou být předmětem dalšího studia.

Komplexní koacervace želatiny a arabské gumy byla jedním z prvních způsobů mikroenkapsulace. Přestože našla široké uplatnění při enkapsulaci mnoha materiálů, uplatňují se v textilních úpravách v současné době další polymery a techniky. A to zejména želatino – alginátové a želatino - akrylátové komplexy, epoxidové pryskyřice nebo etylen – vinylacetátové kopolymery. I tyto další polymery a metody mohou být předmětem dalšího studia.

## Použité zdroje informací

- [1] Arshady R., *Microspheres, Microcapsules & Liposomes*, Citus Books, London, 1999
- [2] Arshady R., Boh B., *Microcapsule patents and products*, Citus Books, London, 2003
- [3] *Textiles intelligence* [online]. 2005, poslední revize 17.6.2005 [cit. 2006-03-17]. Dostupné z: <http://www.textilesintelligence.com/til/press.cfm?prid=345>
- [4] *Microspheres: Technology and Applications* [online]. [cit. 2006-03-19]. Dostupné z: <http://www.brace.de/modules.php?op=modload&name=News&file=article&sid=48>
- [5] *Microencapsulation and its application* [online]. 2006, [cit. 2006-04-01]. Dostupné z: <http://www.packline-france.com/euracli/uk/fr.htm>
- [6] Kim J. H., *Polymer Colloid Science* [online]. 2000, [cit. 2006-02-10]. Dostupné z: <http://infosys.korea.ac.kr/ippage/g/ipdata/2000/05/file/ip2000-18.ppt>
- [7] Gutcho M. H., *Microcapsules and microencapsulation techniques*, Noyes Data Corporation, New Jersey, 1976
- [8] Wenfang Y., *A Novel Thermal Stable Spironaphthoxazine and Its Application in Rewritable High Density Optical Data Storage* [online]. 2005, [cit. 2006-04-17]. Dostupné z: [http://www.nanoctr.cn/e\\_view.jsp?tipid=1117174456195](http://www.nanoctr.cn/e_view.jsp?tipid=1117174456195)
- [9] Boudhani H., Giroud S., Vroman I., *Microencapsulation of ammonium phosphate: fire retardants properties for textile*, Word Textile Conference – 4<sup>th</sup> AUTEX Conference, Roubaix, 22. – 24. červen 2004
- [10] Marek J., *Cesta ke „smart textiliím“* [online]. [cit. 2006-01-12]. Dostupné z: [http://centrum.vslib.cz/centrum/centrum/3Aplikace/3.2\\_publicace/%5B3.2.25%5D.pdf](http://centrum.vslib.cz/centrum/centrum/3Aplikace/3.2_publicace/%5B3.2.25%5D.pdf)
- [11] Kushal S., Thomas K., *Microencapsulation in Textile Finishing: Scope and Challenges* [online]. [cit. 2006-02-24]. Dostupné z: [http://www.ft.vslib.cz/indoczech-conference/conference\\_proceedings/fulltext/India\\_03.pdf](http://www.ft.vslib.cz/indoczech-conference/conference_proceedings/fulltext/India_03.pdf)
- [12] *Appleton Marks 50 years of Making Carbonless Paper* [online]. 23.3.2004, [cit. 2006-04-01]. Dostupné z: [http://www.appletonideas.com/pdf/Appleton\\_Marks\\_50\\_Years\\_of\\_Making\\_Carbonless\\_Papers.pdf](http://www.appletonideas.com/pdf/Appleton_Marks_50_Years_of_Making_Carbonless_Papers.pdf)

- [13] Bartovská L., Šišková M., Vydavatelství VŠCHT Praha [online]. 2005 [cit. 2006-04-08]. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/gelace.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/gelace.html)
- [14] Bartovská L., Šišková M., Vydavatelství VŠCHT Praha [online]. 2005 [cit. 2006-04-08]. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/koacervace.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/koacervace.html)
- [15] Sigma-Aldrich, *TWEEN® 80* [online]. [cit. 2006-03-08]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SIAL/P6224>
- [16] *Makromolekulární chemie*, VŠB – TU Ostrava [online]. Poslední revize 24.10.2001, [cit. 2006-03-08]. Dostupné z: <http://www.fmfi.vsb.cz/kat/617/och/ml.html>
- [17] Bartovská L., Šišková M., Vydavatelství VŠCHT Praha [online]. 2005 [cit. 2006-04-08]. Dostupné z: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/emulzni\\_polymerace.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/emulzni_polymerace.html)
- [18] Sigma-Aldrich, *Span® 85* [online]. [cit. 2006-03-12]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail?ProdNo=S7135&Brand=SIGMA>
- [19] *Micro-encapsulation*, Wikipedia, poslední revize 26.3.2005 [cit. 2006-02-05]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Micro-encapsulation>
- [20] *J&C microchem Inc.* 2002, [cit. 2006-02-05]. Dostupné z: <http://www.microcapsule.com/maine.htm>
- [21] Durant Y. G., *Microencapsule morphology in microencapsulation processes, fundamental chemical differences* [online]. 22.7.2002, [cit. 2006-02-15]. Dostupné z: <http://www.unh.edu/apl/communications/CRS02.pdf>
- [22] Chaplin M., *Hydrocolloids* [online]. Poslední revize 19.4.2006 [cit. 2006-04-25]. Dostupné z: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hydro.html>
- [23] Paradkar A., *Preparation and Characterization of Flurbiprofen Beads by Melt Solidification Technique* [online]. 2003, poslední revize 16.12.2003 [cit. 2006-03-10]. Dostupné z: <http://www.aapspharmscitech.org/view.asp?art=pt040465>
- [24] Karlsson S., Rasmuson A., *Fluidised bed coating* [online], [cit. 2006-04-02]. Dostupné z: [http://www.kat.chalmers.se/cpdc/fluidised\\_bed.htm](http://www.kat.chalmers.se/cpdc/fluidised_bed.htm)
- [25] Niro Inc., *Coating - Various Styles* [online], [cit. 2006-04-02]. Dostupné z: <http://www.niroinc.com/html/pharma/phcoat.html>
- [26] UMANG PHARMATECH PVT. LTD., *Fluid Bed Coater- BOTTOM SPRAY ATTACHMENT* [online], [cit. 2006-04-02]. Dostupné z: [http://www.umangpharmatech.com/p\\_bot\\_po.htm](http://www.umangpharmatech.com/p_bot_po.htm)



- [27] Coating Place, *The Wurster Process* [online]. 2006 [cit. 2006-04-02]. Dostupné z: <http://www.encap.com/process.htm>
- [28] Jumbo Trading Co., Ltd, *Gum arabic* [online]. 2005 [cit. 2006-03-10]. Dostupné z: <http://www.jumbo.th.com/aboutus.html>
- [29] Chao, H. *Article having microencapsulated adhesive thereon, United States Patent 5709340* [online]. 1998 [cit. 2006-04-23]. Dostupné z: <http://freepatentsonline.com/5709340.html>
- [30] White M. A., Le Blanc M., *Thermochromism in Commercial Products* [online]. September 1999 [cit. 2006-03-12]. Dostupné z: <http://jchemed.chem.wisc.edu/HS/Journal/Issues/1999/Sep/clicSubscriber/V76N09/p1201.pdf>
- [31] *Anti-Mosquito® / Natural Insect Repellent* [online]. 2004 [cit. 2006-04-23]. Dostupné z: <http://www.anti-mosquito.net/v1/?lang=en&rel=wipes>
- [32] Outlast Technologies, Inc., *Outlast: under the microscope* [online]. 2006 [cit. 2006-03-20]. Dostupné z: <http://www.outlast.com/index.php?id=155>
- [33] CyberColloids, *Alginate Structure* [online]. [cit. 2006-03-02]. Dostupné z: <http://www.cybercolloids.net/library/alginate/structure.php>
- [34] Kysilka J., *Oligosacharidy a polysacharidy* [online]. 2001 [cit. 2006-03-10]. Dostupné z: <http://www.sweb.cz/naturstoff/chemdir/polysach.html>
- [35] Van Raamsdonk, J.; Chang, P., *Towards Stronger Microcapsules for Non-Autologous Somatic Gene Therapy*, INABIS '98, [online]. 1998 [cit. 2006-03-15]. Dostupné z: [http://www.mcmaster.ca/inabis98/pharmtox/van\\_raamsdonk0239/three.html](http://www.mcmaster.ca/inabis98/pharmtox/van_raamsdonk0239/three.html)
- [36] Schoeller [online]. 2006 [cit. 2006-03-12]. Dostupné z: <http://www.schoeller.cz/main.php?action=1&catid=84>
- [37] Kovačič V., Militký J., Rubnerová J., *Rastrovací elektronový mikroskop jako prostředek moderní výuky v oboru textilním* [online]. 1997 [cit. 2006-03-25]. Dostupné z: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/rem>
- [38] Laboratoře elektronové mikroskopie [online]. [cit. 2006-03-19]. Dostupné z: <http://www.isibrno.cz/lem/lvsem.php>
- [39] [http://alpha.tuzvo.sk/knd/aktual/rem/rem\\_menu.htm](http://alpha.tuzvo.sk/knd/aktual/rem/rem_menu.htm)
- [40] Hampl V., Zídková L., Zubáčová Z., Šmíd O., *Elektronová mikroskopie* [online]. 2005 [cit. 2006-03-14]. Dostupné z: <http://www.natur.cuni.cz/parasitology/parpages/mikroskopickatechnika/elektronovamikroskopie.doc>

- [41] Nebesářová J., *Elektronová mikroskopie pro biology* [online]. 2001 [cit. 2006-03-17]. Dostupné z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/3.1.html>
- [42] Heidolph instruments, *RZR 2051 control* [online]. [cit. 2006-03-12]. Dostupné z: <http://www.heidolph-instruments.de/index.php?id=188&L=1>
- [43] Genialab, *Alginate* [online]. [cit. 2006-03-04]. Dostupné z: <http://www.genialab.com/inventory/alginate.htm>
- [44] Ghali, K, Ghaddar, N, Harathani, J, Jones, B, *Experimental and Numerical Investigation of the Effect of Phase Change Materials on Clothing During Periodic Ventilation*, Textile Research Journal [online]. 2004[cit. 2006-03-22]. Dostupné z: [http://www.findarticles.com/p/articles/mi\\_qa4025/is\\_200403/ai\\_n9364861](http://www.findarticles.com/p/articles/mi_qa4025/is_200403/ai_n9364861)
- [45] Militký J., *Textilní vlákna - klasická a speciální*, Technická univerzita v Liberci, 2002
- [46] Dalwoo, *Preparation of chitin and chitosan* [online]. 2002 [cit. 2006-03-11]. Dostupné z: <http://dalwoo.com/chitosan/preparation.htm>
- [47] Rohindra D., Nand A., Khurma J., *Swelling properties of chitosan hydrogels* [online]. [cit. 2006-03-01]. Dostupné z: <http://www.usp.ac.fj/spjns/volume22/rohindra.pdf>
- [48] Hages, *Želatina* [online]. [cit. 2006-03-17]. Dostupné z: <http://www.hages.cz/katalogy/zelatina.pdf>
- [49] Kovačič V., *Zkoušení textilií II.* [online]. [cit. 2006-03-11]. Dostupné z: <http://skripta.ft.vslib.cz/data/2006-03-22/12-38-08.pdf>
- [50] Lamprecht A, Schäfer U, Lehr C.M., *Structural Analysis of Microparticles by Confocal Laser Scanning Microscopy*. *AAPS PharmSciTech*. 2000; 1(3): article 17. [online]. 2006 [cit. 2006-03-27]. Dostupné z: <http://www.aapspharmscitech.org/view.asp?art=pt010317&pdf=yes>